

**Ungewöhnliche drei-, vier- und fünfgliedrige
gespannte Titana- und Zirkonacyclen
sowie deren Heterovarianten**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

"Doktor der Naturwissenschaften" (Dr. rer. nat.)

vorgelegt an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

eingereicht von

Dipl.-Chem. Katharina Kaleta

geboren am 13. Juli 1986 in Weimar

aus Rostock

Rostock, den 27. Februar 2012

Gutachter

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e. V.

2. Gutachter: Prof. Dr. Wolfram W. Seidel
Institut für Chemie, Universität Rostock

3. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Institut für Reine und Angewandte Chemie, Universität Oldenburg

Datum der Einreichung: 02. März 2012

Datum der Verteidigung: 15. Mai 2012

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von
Prof. Dr. Uwe Rosenthal als Betreuer
von Juli 2009 bis Februar 2012
am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock.

Mein größter Dank gilt Prof. Dr. Uwe Rosenthal für die überaus interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, sowie den großzügigen Freiraum bei der Bearbeitung dieses Themas. Darüber hinaus möchte ich mich für die anregenden Diskussionen und die stete Unterstützung bei Problemen jeglicher Art bedanken.

Dr. Perdita Arndt danke ich für die tägliche Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit, wobei Regina Jesse und Kathleen Schubert sehr hilfreich bei den anfallenden Laborarbeiten waren. Ihnen und allen weiteren Mitgliedern der Themengruppe – Kai Altenburger, Lisanne Becker, Dr. Vladimir V. Burlakov, Martin Hähnel und Dr. Martin Lamač – danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die konstruktiven Diskussionen.

Prof. Dr. Heinrich Lang, Dr. Alexander Hildebrandt und Frank Strehler von der Technischen Universität Chemnitz danke ich für die Synthesen der Ferrocenylsubstrate und die Anfertigung sowie Auswertung der elektrochemischen Messungen, die zu einer fruchtbaren Kooperation geführt haben.

Mit Prof. Dr. Axel Schulz, Dr. Oliver Theilmann, Dr. Alexander Villinger und Martin Ruhmann entstand eine erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Carbo- und Schwefeldiimide, wofür ich überaus dankbar bin.

Dr. Anke Spannenberg danke ich nicht nur für die Anfertigung der Röntgenkristallstrukturanalysen, sondern vor allem auch für die stete Hilfsbereitschaft bei Recherchen und Strukturdiskussionen sowie für die hilfreichen Korrekturen mehrerer Veröffentlichungen und der Dissertation.

Dr. Torsten Beweries danke ich insbesondere für die Hilfe bei Problemen im Labor und der Erstellung sowie Korrektur von Publikationen. Dr. Stephan Peitz und Dr. Marcus Klahn möchte ich speziell dafür danken, dass sie mich auf die Idee gebracht haben, in Rostock zu promovieren.

Allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für die Unterstützung und die anregenden Gespräche im täglichen Alltag sowie für die freundliche Arbeitsatmosphäre danken: Fabian Fischer, Marc Gongoll, Sven Hansen, Dr. Marko Hapke, Monty Kessler, Karolin Kral, Dr. Bernd Müller, Dr. Normen Peulecke, Indre Thiel, Johannes Thomas, Dr. Nico Weding und Ute von Zweydorff.

Der analytischen Abteilung des Instituts danke ich für die Anfertigung der Massen- und IR-Spektren sowie der Elementaranalysen. PD Dr. Wolfgang Baumann und Andreas Koch waren sehr hilfreich bei der Auswertung problematischer NMR-Spektren und stets bereit Sondermessungen anzufertigen.

Für die quantenchemischen Rechnungen danke ich Prof. Dr. Eluvathingal D. Jemmis vom Indian Institute of Science Education and Research in Thiruvananthapuram, Indien, Subhendu Roy vom Indian Institute of Science in Bangalore, Indien und PD Dr. Haijun Jiao von unserem Institut.

Außerdem möchte ich mich bei den Profs. Dr. Pascual Royo, Dr. Tomás Cuenca sowie allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe an der Universidad de Alcalá de Henares (Madrid) für die sehr interessanten und lehrreichen Monate in Spanien bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Dissertation im Rahmen des Projekts „Ungewöhnliche Metallacyklen früher Übergangsmetalle“ danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Abschließend gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, meinen Geschwistern sowie meinem Freund Christopher Federsel für ihr Verständnis und die stete Unterstützung während der Promotionszeit.

Man muss das Unmögliche versuchen, um das Mögliche zu erreichen.

Herrman Hesse

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Ergebnisse dieser Arbeit.....	6
2.1	<i>"All-C"-Metallacyclen</i>	6
2.1.1	Kenntnisstand.....	6
2.1.2	Untersuchungen eines ferrocenylsubstituierten Titanacyclopropens.....	10
2.1.3	Acetylenkopplungen an Zirkonocenkomplexen	13
2.1.4	Syntheseversuche viergliedriger Metallacyclen.....	19
2.1.5	Untersuchungen eines ferrocenylsubstituierten Titanacyclocumulens	20
2.1.6	C-C-Bindungsspaltung von 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin	24
2.2	<i>Kohlenstoff- und stickstoffhaltige Metallacyclen</i>	29
2.2.1	Kenntnisstand.....	29
2.2.2	Stabilisierungsmöglichkeiten viergliedriger Heterometallacyclen	31
2.2.3	Ungewöhnliche fünfgliedrige Heterometallacyclen	39
2.3	<i>Komplexe der Schwefeldiimide</i>	47
2.3.1	Kenntnisstand.....	47
2.3.2	Viergliedrige Metallacyclen der Schwefeldiimide	48
2.3.3	Bindungsaktivierungen bei den Reaktionen mit Schwefeldiimiden	52
2.4	<i>Stickstoffhaltige Metallacyclen</i>	58
2.4.1	Kenntnisstand.....	58
2.4.2	Titan- und Zirkoniumdiazonkomplexe.....	59
2.4.3	Ungewöhnliche Bindungsaktivierungen bei den Reaktionen mit Azobenzen...	62
3	Zusammenfassung	69

4	Experimenteller Teil	74
4.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften	74
4.2	Analytische Methoden	74
4.2.1	Elementaranalyse	74
4.2.2	IR-Spektroskopie	75
4.2.3	Massenspektrometrie	75
4.2.4	NMR-Spektroskopie	75
4.2.5	Röntgenkristallstrukturanalyse.....	75
4.2.6	Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte.....	75
4.3	Synthesen	76
4.3.1	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{Fc})$ (5)	76
4.3.2	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_4\text{Fc}_4)$ (6).....	77
4.3.3	$\text{H}(\text{Fc})\text{C}=\text{C}(\text{Fc})\text{-C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{Fc})\text{H}$ (7)	78
4.3.4	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_4\text{Fc}_2\text{Ph}_2)$ (8)	79
4.3.5	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-FcC}_4\text{Fc})$ (9)	80
4.3.6	$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})_2]$ (10).....	80
4.3.7	Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (2-py) mit 1,3- <i>N,N'</i> - Di- <i>tert</i> -Butylcarbodiimid (11-^tBu,^tBu) zu 17 und 18	81
4.3.8	$\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Me}_3\text{SiC}=\text{C}=\text{C}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Cy})]\text{-N}(\text{Cy})\}$ (19-Cy,Cy).....	82
4.3.9	$\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Me}_3\text{SiC}=\text{C}=\text{C}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(^i\text{Pr})]\text{-N}(^i\text{Pr})\}$ (19-ⁱPr,ⁱPr).....	83
4.3.10	$\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Me}_3\text{SiC}=\text{C}=\text{C}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(^p\text{Tol})]\text{-N}(^p\text{Tol})\}$ (19-^pTol,^pTol).....	84
4.3.11	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3)$ (21-Zr)	86
4.3.12	Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (3-Ti) mit 1,3- <i>N,N'</i> - Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu 22 , 23 , 24 und 25	86
4.3.13	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (26-thf).....	88
4.3.14	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (26-py)	89

4.3.15	$(rac\text{-}ebthi)Ti(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (27-Ti)	90
4.3.16	$(rac\text{-}ebthi)Zr(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (27-Zr)	90
4.3.17	$Cp_2Ti(\mu\text{-NPh})(\mu\text{-}\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)TiCp$ (28)	91
4.3.18	Reaktion von $Cp^*_2Ti(\eta^2\text{-Me}_3SiC_2SiMe_3)$ (3-Ti) mit Azobenzene zu 29, 30 und 31	92
5	Literaturverzeichnis	94
6	Anhang.....	108

Verwendete Abkürzungen

ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
C ₂	C≡C
C ₄	C≡C-C≡C
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp'	η^5 -Cyclopentadienyl - substituiert
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
Ct	Centroid der Cyclopentadienylliganden
cod	1,5-Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett / Tage
dd	doppeltes Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPP	Di- <i>iso</i> -propylphenyl
E	Potential eines Redoxvorgangs
EA	Elementaranalyse
EI	elektronische Ionisation
ebthi	1,2-Ethylen-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)
exp.	experimentell
Fc	Ferrocenyl ($-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$)
gef.	gefunden
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
L	Ligand
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)
m	Multipllett
M	Metall
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl

NBO	Natural bond orbital analysis
NICS	Nucleus-independent chemical shift
NIR	nahes Infrarot
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
pt	Pseudotriplett
py	Pyridin
^p Tol	<i>para</i> -Tolyl
q	Quartett
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
theor.	theoretisch
thf	Tetrahydrofuran
UV/Vis	ultraviolettes/sichtbares Licht
vgl.	vergleiche
Xy	2,6-Xylyl
Zers.	Zersetzung

1 Einleitung und Problemstellung

Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen sind heutzutage aus der chemischen Industrie nicht mehr wegzudenken und nehmen einen großen Anteil an den durchgeführten Prozessen ein.¹ In der Forschung spielt daher nicht nur die Suche nach neuen Synthesemethoden und besseren Katalysatoren eine große Rolle, sondern auch die Aufklärung der Reaktionsmechanismen bereits bekannter Synthesen. Im Katalysezyklus wird der Katalysator zunächst in die aktive Spezies überführt, die anschließend die Substrate anlagern kann. Die nächsten Schritte bestehen aus verschiedenen Bindungsknüpfungen und -spaltungen, wodurch das gebildete Produkt unter Anlagerung eines neuen Substrats eliminiert wird. Der Katalysator beeinflusst daher entscheidend die Selektivität und Geschwindigkeit der Reaktion, sodass durch Ligandvariation die gewünschten Eigenschaften genau eingestellt werden können. Darüber hinaus ist es wichtig, dass der gebildete Komplex ausreichend stabil, aber dennoch reaktiv ist, um die gebildeten Produkte zu eliminieren und für einen neuen Katalysezyklus zur Verfügung zu stehen. Durch Kenntnis der aktiven Spezies und der einzelnen metallorganischen Elementarschritte während der Reaktion können die entscheidenden Faktoren der Selektivität sowie die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für eine maximale Aktivität ermittelt werden. Dadurch ist es möglich, den Einfluss der Liganden, des Metallzentrums sowie der Substituenten am Substrat zu ermitteln, um höchstmögliche Umsätze zu erzielen. Ebenso ist es denkbar, eine bereits bekannte Synthesemethode auf eine größere Anzahl an Edukten und Produkten auszuweiten, wenn die Übergangszustände eine hohe Akzeptanz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen aufweisen.

In vielen Prozessen stellen die Metallacyklen des Titans und Zirkoniums wichtige Übergangszustände dar, deren Untersuchung detaillierte Einblicke in den Katalysezyklus geben, sodass ein vorgeschlagener Mechanismus mit isolierten Komplexen als Zwischenstufen untermauert werden kann.² Die Stabilität und Reaktivität der so erhaltenen Verbindungen gibt Einblicke in die Realisierbarkeit eines Prozesses, wobei deren Bindungsparameter eine große Rolle spielen, um eine mögliche Anlagerung weiterer Substrate vorherzusagen. In der Alkenpolymerisation, deren gebildete Makromoleküle ein Produktionsvolumen von mehreren Megatonnen im Jahr haben, werden hauptsächlich Metallocenkomplexe des Titans und Zirkoniums eingesetzt.³ Der Arlman-Cossee-Mechanismus des Ziegler-Natta-Verfahrens geht dabei von der Bildung eines viergliedrigen

Metallacyclus als Übergangszustand aus.⁴ Aber auch in den titan- und zirkoniumkatalysierten Hydroaminierungen ist ein Heterometallacyclus ein wichtiges Intermediat.⁵ Der Katalysator bildet mit einem primären Amin die aktive Spezies $[LM=NR]$, die unter $[2+2]$ -Cycloaddition mit einem Alkin zu einem Azametallacyclobuten reagiert. Die nachfolgende Aminolyse und Enamineliminierung schließen den Katalysezyclus. Eine Untersuchung der gebildeten Metallacyclen ermöglicht daher einen Einblick in die Reaktionsmechanismen, wodurch eine Optimierung der Reaktionsparameter erreicht werden kann.

Hochgespannte Metallacyclen, deren Kohlenstoff- oder Heteroatome im Ring eine ungewöhnliche Bindungssituation eingehen, wurden bisher wenig erforscht, sodass eine Diskussion solcher Intermediate in einem Katalysezyclus kritisch gesehen werden kann. Durch Isolierung und Charakterisierung dieser Systeme können die Möglichkeiten und Grenzen der Realisierbarkeit ausgelotet werden. Kleine Metallacyclen interessieren insbesondere deshalb, da ihre Kohlenstoffanaloga, wie zum Beispiel die Cyclopentene oder Cyclohexa-1,2,3-triene, wichtige Intermediate sind.⁶ Eine sukzessive formale Substitution der Kohlenstoffatome im Ring mit Heteroatomen reduziert darüber hinaus die Ringspannung aufgrund der längeren Bindungen, wodurch beispielsweise 3,4-Didehydropyrrol⁷ und -thiophen⁸ durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten (Abbildung 1).

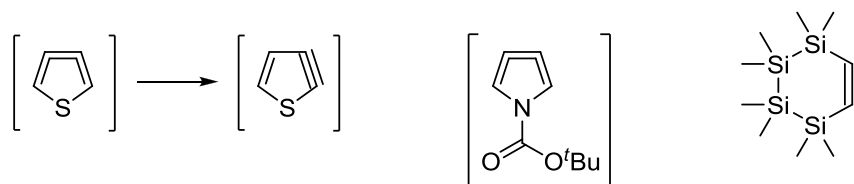




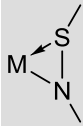
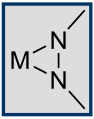
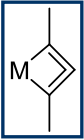
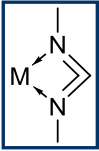
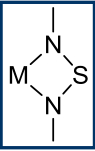

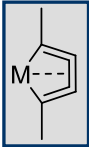
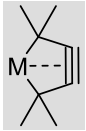
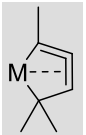
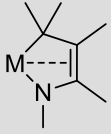
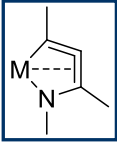
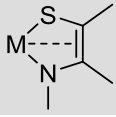
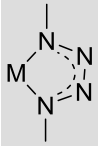
Abbildung 1: Beispiele gespannter Ringsysteme.

Ando et al. gelang es durch Umsetzung eines 1,4-Dichlorotetrasilans mit $BrMgC\equiv CMgBr$ ein 1,2,3,4-Tetrasilacyclohex-5-in zu isolieren und zu charakterisieren.⁹ Eine Untersuchung kleiner gespannter Metallacyclen der Titano- und Zirkonocene gibt neue Einblicke in die Bindungssituationen dieser Komplexe. Durch Vergleiche der Verbindungen unterschiedlicher Ringgröße und verschiedener Metallzentren untereinander ist eine Abschätzung der Reaktivität möglich.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über denkbare und zum Teil bereits realisierte Metallacyclen, die gespannte Bindungen enthalten. Grau unterlegt sind dabei die Verbindungen, die bereits mit Metallen der 4. Gruppe strukturell charakterisiert wurden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den eingerahmten bisher teils bekannten, teils unbekanntem Systemen. Dabei ist zu beachten, dass einige Heterovarianten isolobal zu den stark gespannten

kohlenstoffhaltigen Metallacyclen sind ($CR \rightarrow N$; $CR_2 \rightarrow NR \rightarrow S$), andere jedoch nur Beispiele realisierbarer ähnlicher Ringsysteme darstellen. Insbesondere bei den Vierringen ist ein isolobaler Austausch des zentralen Kohlenstoffatoms mit Stickstoff oder Schwefel nicht möglich.

Tabelle 1: Beispiele kohlenstoff-, stickstoff- und schwefelhaltiger Metallacyclen, von denen die grau unterlegten Verbindungen mit Metallen der 4. Gruppe strukturell bekannt sind. Auf die eingerahmten Komplexe wird in der vorliegenden Arbeit näher eingegangen.

	C-C	C-N	S-N	N-N
Dreiringe				
Vierringe				
Fünfringe	  	 		

Die rein kohlenstoffhaltigen dreigliedrigen Metallacyclopropene zählen zu den kleinsten Vertretern der „All-C“-Metallacyclen und wurden in den vergangenen Jahren intensiv untersucht.^{2,10} Daher sind bereits einige Komplexe mit verschiedenen Metallzentren und Substraten bekannt. Die Heterovarianten der Dreiringe dagegen sind wesentlich ungewöhnlicher. So gibt es keine Beispiele eines Azametallacyclopropens mit Elementen der 4. Gruppe, sondern nur mit elektronenreicheren Metallen.¹¹ Von den Komplexen der Sulfenamide¹² und Azoverbindungen¹³⁻¹⁵ existieren lediglich einzelne Vertreter. Auf die

einzelnen bereits bekannten Verbindungsklassen wird im ersten Kapitel des jeweiligen Abschnitts näher eingegangen.

Die viergliedrigen Metallacyclen sind schwer in freier Form isolierbar, da vor allem das zentrale Kohlenstoffatom eine stark gespannte Geometrie aufweist. Daher wurden in dieser Arbeit verschiedene Ansätze unternommen, diese Systeme zu realisieren und deren Bindungssituation näher zu beschreiben. Die Fünfringe sind wiederum aufgrund ihrer Größe und der daraus resultierenden geringeren Ringspannung stabiler und wurden als 1-Metallacyclopenta-2,3,4-triene, 1-Metallacyclopent-3-ine oder 1-Metallacyclopenta-2,3-diene isoliert.¹⁶ Theoretische Untersuchungen sprechen dabei zusammen mit den experimentellen Ergebnissen für eine zusätzliche Stabilisierung über eine Wechselwirkung des Metalls mit dem gegenüberliegenden π -System. Einzelne Vertreter ähnlicher Verbindungen mit Stickstoff- und Schwefelatomen sind dafür bekannt. Der zum 1-Metallacyclopenta-2,3-dien isobale Azakomplex wird im Abschnitt 2.2.3 beschrieben.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Hauptteile, in denen zunächst die in Tabelle 1 hervorgehobenen rein kohlenstoffhaltigen „All-C“-Metallacyclen besprochen werden. Die Substitution dieser stark ungesättigten Verbindungen mit redoxaktiven Gruppen, wie zum Beispiel Ferrocenen, bietet die Möglichkeit, eine elektronische Kommunikation der verschiedenen Metalle untereinander zu untersuchen. An dieses Kapitel schließt sich die Diskussion der kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Heterovarianten an, wobei besonders auf die Ringsysteme eingegangen wird, die ohne Heteroatome nicht oder nur unzureichend stabilisiert werden konnten. Das dritte und vierte Kapitel beschäftigt sich mit Komplexen der Sulfurdiimide und Azoverbindungen zur Synthese drei- und viergliedriger Metallacyclen.

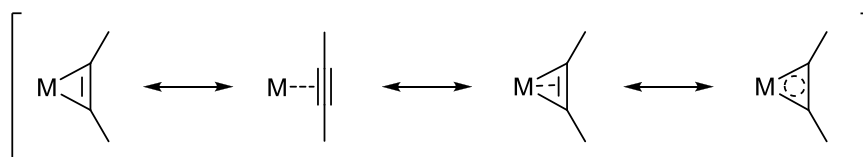


Abbildung 2: Verschiedene mesomere Grenzformeln der Metall-Alkin-Komplexe.

Bei allen Verbindungen ist zu beachten, dass die Bindungssituation mit mehreren mesomeren Grenzformeln beschrieben werden kann. In den Metallocen-Alkin-Komplexen sind beispielsweise vier verschiedene Darstellungen möglich (Abbildung 2). Welche Bindungsbeschreibung mehr oder weniger zutrifft, kann mit verschiedenen Analysemethoden, aber auch basierend auf unterschiedlichen Reaktivitäten, ermittelt werden. Dabei spielen die Röntgenkristallstrukturanalyse, NMR- und IR-Messungen eine ebenso große Rolle wie die

theoretischen Berechnungen der Grenzorbitale und der Bindungsindizes, um die experimentell gefundenen Ergebnisse zu verstehen. Welche mesomere Grenzformel mehr zutrifft hängt vom Metall, dessen Liganden und dem eingesetzten Substrat ab, sodass eine einheitliche Beschreibung verschiedener Verbindungen einer Klasse schwierig ist. Im Folgenden wird die Darstellung als Metallacyclus bevorzugt verwendet und auf die Ergebnisse der Charakterisierung im Einzelnen eingegangen, sodass letztlich im Zusammenschluss aller Methoden ein Vorschlag zur Bindungsbeschreibung gegeben wird. In einzelnen Fällen kommen jedoch verschiedene Analysenmethoden zu gegensätzlichen Ergebnissen, sodass eine einheitliche Darstellung erschwert wird.

2 Ergebnisse dieser Arbeit

2.1 "All-C"-Metallacyclen

2.1.1 Kenntnisstand

Die Metallacyclopropene **A** von Metallocenen der 4. Gruppe sind seit vielen Jahren bekannt und wurden umfassend untersucht (Abbildung 3).¹⁰ Sie bilden sich in der Reaktion eines Metallocenfragments mit dem entsprechenden Alkin. Anfangs wurden dafür vor allem Dicarbonylkomplexe verwendet, die unter thermischer oder photochemischer Aktivierung CO freisetzen.¹⁷ Mittlerweile hat sich jedoch die Reduktion von Metallocendichloriden als effektivere Methode etabliert. In Anwesenheit von Alkinen erhält man dabei entweder Metallacyclopropene **A** (mit bzw. ohne zusätzliche Liganden am Metallzentrum) oder durch Kopplung von zwei Alkinen Metallacyclopentadiene. Welches der Produkte bevorzugt ist, hängt von der eingesetzten Stöchiometrie, dem Metall, den Cp-Liganden und den Substituenten des Alkins ab.

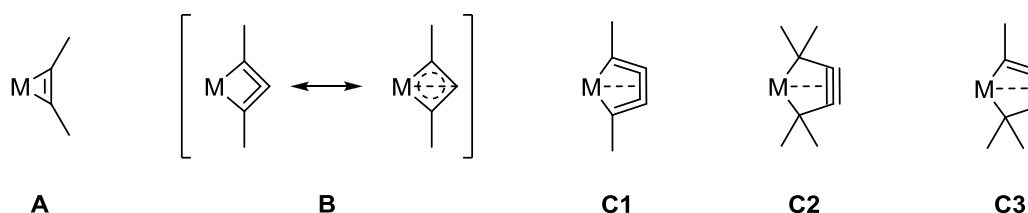


Abbildung 3: Ungewöhnliche „All-C“-Metallacyclen.

Neben der in Abbildung 3 gezeigten Struktur von **A** mit einem d^0 -Metallzentrum können unter anderem zwei weitere Resonanzstrukturen diskutiert werden: a) Ein π -Komplex mit einem side-on gebundenen Alkin und dem Metall in der Oxidationsstufe +II sowie b) ein aromatisches System mit einer zusätzlichen Zwei-Zentren-Drei-Elektronen-Bindung im dreigliedrigen Ring. Die experimentellen Daten (RKSA, IR und NMR) sprechen für die in dieser Arbeit durchgehend genutzte Bindungsbeschreibung des Metallacyclopropens.¹⁰ Theoretische Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe geben darüber hinaus Hinweise auf eine Elektronendelokalisierung im Ringsystem.¹⁸

Insbesondere die Titan- und Zirkoniumkomplexe des Bis(trimethylsilyl)acetylen haben sich als leicht zugänglich und stabil, aber dennoch als hervorragende Ausgangsstoffe in Folgereaktionen erwiesen (Abbildung 4).¹⁹ Dabei kommt es wieder in Abhängigkeit vom

Metall, den Cp-Liganden und den Substituenten entweder zu einer Dissoziation des Alkins, wodurch ein reaktives Metallocenfragment entsteht, oder zu einer Insertion des Substrats in die M-C-Bindung des Metallacyclopropens.

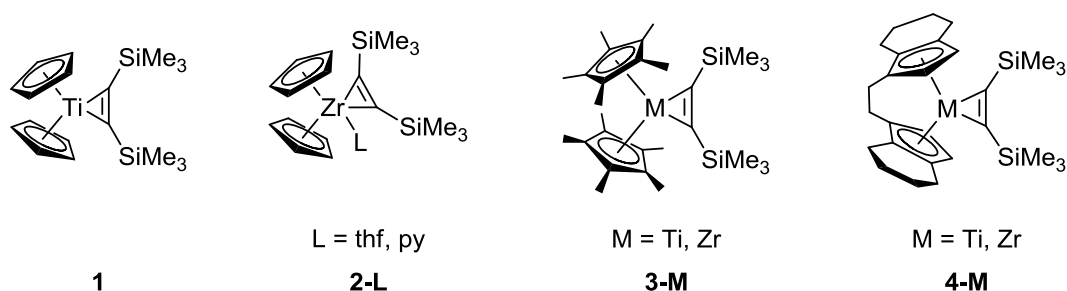


Abbildung 4: In dieser Arbeit verwendete Metallocenkomplexe.

Weitaus weniger untersucht sind die viergliedrigen hochgespannten 1-Metalla-cyclobuta-2,3-diene **B** (Abbildung 3). Die α -C-Atome besitzen jeweils nur einen Substituenten, während das zentrale β -C-Atom des Ringes keine weiteren Reste trägt. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, Verbindungen dieses Typs herzustellen. Bisher sind jedoch nur zwei strukturell charakterisierte Metallacycloallene der 6. Gruppe bekannt: $\text{CpWCl}(\text{}^t\text{BuC}_3\text{}^t\text{Bu})^{20}$ und $\text{Mo}(\text{}^t\text{BuC}_3\text{}^t\text{Bu})[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2(\text{py})_2^{21}$, die von Schrock et al. synthetisiert wurden (siehe Abbildung 5). Bertrand et al. erhielten ein 1,2-Cyclobutadien, welches dem Kohlenstoffanalogon der hier beschriebenen Metallacyclen entspricht.²² Dieses kann durch Komplexierung mit Rhodium- oder Iridiumverbindungen stabilisiert werden, wobei Carbenkomplexe resultieren und der Carbencharakter solcher Allenverbindungen belegt ist.

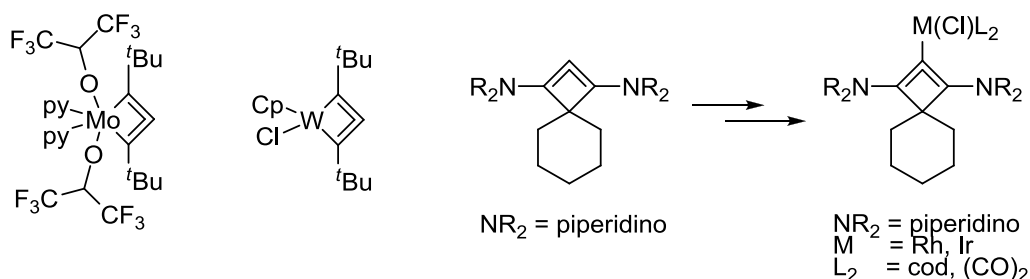
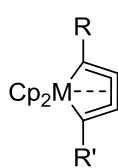


Abbildung 5: Viergliedrige „All-C“-Cycloallene und entsprechender Carbenkomplex.

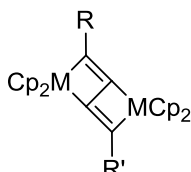
Neue Studien zur Stabilität solcher Cycloallene **B** der Metalle der 4. Gruppe zeigen, dass eine Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem mittleren Kohlenstoffatom der Alleneinheit entscheidend für die Realisierbarkeit dieser Verbindungen ist.²³ Dabei werden im Vergleich zum hypothetischen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhC}_3\text{Ph})]$ zwei zusätzliche Elektronen benötigt, die die von Schrock et al. synthetisierten Komplexe aus den elektronenreicheren Metallen der 6. Gruppe erhalten. Darüber hinaus ist der Austausch der zwei äußeren Kohlenstoffatome der

Alleneinheit durch Stickstoffatome denkbar, worauf im Kapitel 2.2 dieser Arbeit näher eingegangen wird. Als dritte Möglichkeit wird die Verwendung von Substituenten, wie z. B. NH_2 , NMe_2 , Piperidino, NHC etc., diskutiert, die diese zwei Elektronen dem Metallacyclus zur Verfügung stellen. Für diese spezielle Substitution müsste jedoch eine bevorzugte Koordination der elektronenreichen Stickstoffatome gegenüber der Bildung des kohlenstoffhaltigen Rings unterbunden werden.

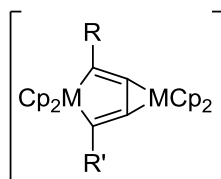
Komplexierung



C1

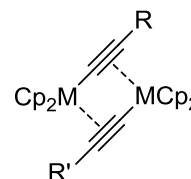


D1



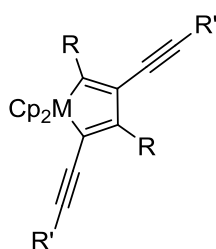
D2

Spaltung

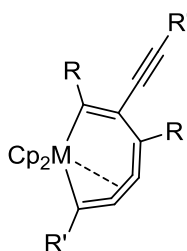


E

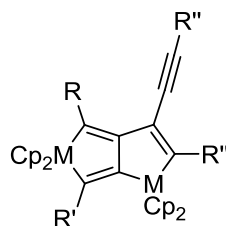
Kopplung



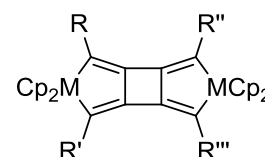
F1



F2



F3



F4

M = Ti, Zr

R = SiMe_3 , Ph, $t\text{Bu}$, Me, etc.

Abbildung 6: Mögliche Produkte in der Reaktion von 1,3-Butadiinen mit Metallocenfragmenten.

Die Metallacyclopenta-2,3,4-triene **C1** (Abbildung 3) entstehen durch Komplexierung von 1,3-Butadiinen oder Kopplung von zwei Acetylidgruppen an einem Metallzentrum.¹⁶ In der Molekülstruktur solcher Metallacyclocumulene liegt ein planarer Ring mit drei kumulierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen vor, wobei die mittlere Bindung aufgrund der zusätzlichen Wechselwirkung zum Metallzentrum aufgeweitet ist. Theoretische Berechnungen zeigen, dass diese Form des Metallacyclus stabiler als der Bis- σ -Acetylidkomplex ist und deutlich weniger Ringspannung als das Kohlenstoffanalogon C_3H_4 aufweist.²⁴ In der Reaktion von 1,3-Butadiinen mit Metallocenfragmenten ist außerdem die Bildung der in Abbildung 6 gezeigten Produkte möglich.²⁵ Detaillierte Untersuchungen ergaben, dass das Metallacyclopenta-2,3,4-trien **C1** die Übergangsspezies bei der Bildung ist, von dessen Stabilität auch die

Produktverteilung abhängt.²⁶ Diese wird von der eingesetzten Stöchiometrie, dem Metallzentrum, den Cp-Liganden und den Substituenten am Diin beeinflusst.

Bisher isoliert und strukturell charakterisiert wurden Verbindungen des Typs **D1**, in denen ein Ligand transoid an zwei Metallzentren koordiniert und die Komplexe **E**, in denen zusätzlich eine Spaltung des Butadiins auftritt, sowie vier verschiedene Kopplungsprodukte **F1-F4**. Diese Verbindungen fallen zum Teil nebeneinander an und müssen mittels fraktionierter Kristallisation voneinander getrennt werden. Nicht isoliert werden konnten dagegen cisoide Verbindungen des Typs **D2** mit zwei Metallen der 4. Gruppe, die als Zwischenstufe für die Bildung von Typ **E** angenommen wird. Solche Verbindungen sind lediglich in der Kombination mit späten Übergangsmetallen als Ti-Ni- und Zr-Ni-Komplexe stabil.²⁷

Die Metallacyclopent-3-ine **C2** der 4. Gruppe (Abbildung 3) ähneln in ihren Bindungsverhältnissen und Reaktionsweisen stark den Metallacyclocumulenen **C1** und entstehen beispielsweise in der Reaktion von 1,4-disubstituierten Butatrienen oder 1,2,3,4,5-Hexapentaenen mit $[\text{Cp}'_2\text{M}]$.^{16, 28} Der fünfgliedrige Ring ist ebenfalls planar und der mittlere C-C-Abstand im Vergleich zu einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung verlängert. Theoretische Untersuchungen von Jemmis und Jiao et al. weisen auf eine Wechselwirkung des Metalls mit der Dreifachbindung hin, wohingegen Lam und Lin die Bindungssituation als Resonanzhybrid zwischen dem Metallacyclopent-3-in und einem bis- π -gebundenen Butatrienkomplex beschreiben (Abbildung 7).²⁹ Dennoch ist die Bindungssituation der Metallacyclopenta-2,3,4-triene **C1** und Metallacyclopent-3-ine **C2** noch nicht eindeutig geklärt, da die Substituenten am Cp, der Ligand und das Metall einen großen Einfluss auf die resultierende Struktur und Reaktivität der Verbindungen haben. Außerdem konkurrieren die zwei mesomeren Grenzstrukturen zwischen dem Metallacyclus/ π -Komplex sowie der η^2 -/ η^4 -Koordination untereinander und erschweren eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse.

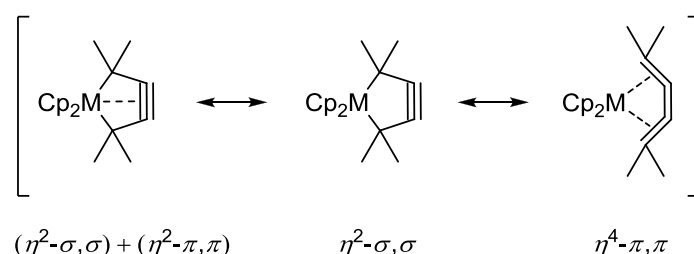


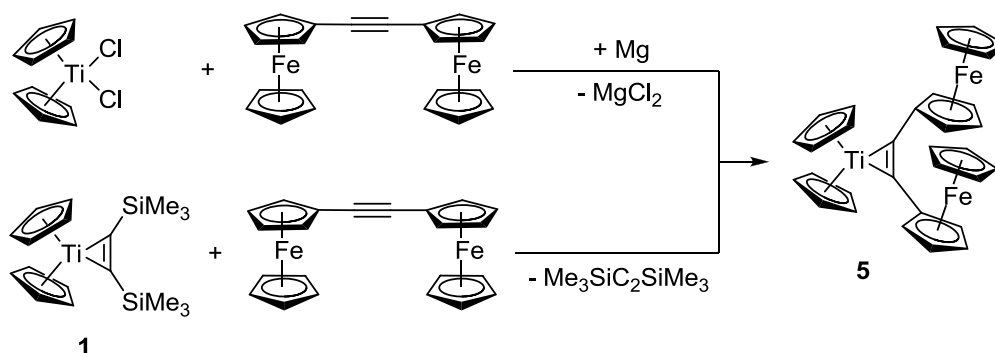
Abbildung 7: Mögliche Resonanzstrukturen der Metallacyclopent-3-ine **C2**.

Erker et al. synthetisierten das erste Beispiel eines vorher von Rosenthal prognostizierten Metallacyclopenta-2,3-diens **C3** der 4. Gruppe (Abbildung 3),³⁰ welches in der Hydroborierungsreaktion eines Bis- σ -Hafniumacetylidkomplexes entstand und sich später

auch auf die analogen Zirkoniumverbindungen übertragen ließ.³¹ Als Übergangszustand ist ein Alkenyl-Alkynyl-Komplex anzusehen, der unter Kopplung der beiden Liganden ein solches Metallacycloallensystem bildet. Suzuki et al. publizierten Verbindungen des Typs **C3** als Produkt der Reduktion eines Metallacyclopent-3-ins (**C2**), während später auch die direkte Addition eines But-1-en-3-ins an $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ gelang.³² Erste experimentelle und theoretische Untersuchungen bestätigen die Struktur eines fünfgliedrigen Metallacycloallens, wobei hier ebenfalls eine zusätzliche Koordination der mittleren C-C-Bindung an das Metallzentrum diskutiert wird.

2.1.2 Untersuchungen eines ferrocenylsubstituierten Titanacyclopropens

Aufbauend auf den Erkenntnissen über die bisher bekannten Metallacyclopropene der Titanocene und Zirkonocene, waren wir daran interessiert, diese auch mit ferrocenylsubstituierten Alkinen zu erhalten und über eine eventuelle elektronische Kommunikation der verschiedenen Metallzentren untereinander Aufschlüsse zur Elektronendelokalisierung im Dreiring abzuleiten. In der Literatur wurde bisher nur ein Cobaltcarbonylkomplex des Diferrocenylacetylen beschrieben.³³ King et al. konnten dessen Struktur jedoch nicht durch Röntgenkristallstrukturanalyse belegen. Einige Komplexe monoferrocenylsubstituierter Alkine wurden strukturell charakterisiert,³⁴ wie zum Beispiel die Titanacyclopropene $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{R})$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$; $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) von Mach und Mitarbeitern.³⁵



Gleichung 1

Diferrocenylacetylen³⁶ reagiert mit Titanocendichlorid und Magnesium zum dreigliedrigen Metallacyclus **5**, der ebenfalls in einer Austauschreaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) mit dem Alkin entsteht (Gleichung 1). Die Kohlenstoffatome des Rings in **5** sind im ¹³C-NMR-Spektrum magnetisch äquivalent und liegen bei 191.8 ppm. Dies ist im Vergleich zu **1** ($\delta_{\text{C}} = 244.7$ ppm) stark hochfeldverschoben (siehe Tabelle 2). Dieser Effekt, der durch

die Ferrocenylsubstitution hervorgerufen wird, ist auch im $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{SiMe}_3)$ zu finden (210.9 ppm für das ferrocenylgebundene und 217.8 ppm für das trimethylsilylysubstituierte Kohlenstoffatom).³⁵

Tabelle 2: Spektroskopische und strukturelle Daten ausgewählter Metallacyclopropene.

	1 ¹⁰	$\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{SiMe}_3)$ ³⁵	5
NMR: $\delta(\text{C}_2)$ [ppm]	244.7	210.9 (C_{Fc}) 217.8 (C_{SiMe_3})	191.8
RKSA: $d(\text{C-C})$ [Å]	1.283(6)	1.303(3)	1.288(8)
$d(\text{Ti-C})$ [Å]	2.136(5)	2.073(2) (C_{Fc}) 2.115(2) (C_{SiMe_3})	2.076(5) 2.088(5)
IR: $\nu(\text{C}_2)$ [cm^{-1}]	1687	1644	1711

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung **5** konnten aus Toluol bei -78°C erhalten werden. Die Molekülstruktur von **5** ist in Abbildung 8 dargestellt. Das Titanatom sowie die trigonal planaren Kohlenstoffatome C1 und C2 bilden ein Metallacyclopropen mit einer C1-C2-Bindungslänge im Bereich einer typischen C=C-Doppelbindung (1.288(8) Å).³⁷ Der C1-Ti1-C2-Winkel von $36.0(2)^\circ$ weist auf eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie des Metalls hin. Die beiden Ferrocenylgruppen sind annähernd parallel ausgerichtet und zeigen in die gleiche Richtung, wodurch insgesamt eine symmetrische Anordnung bezüglich der Ct-Ti-Ct-Ebene entsteht.

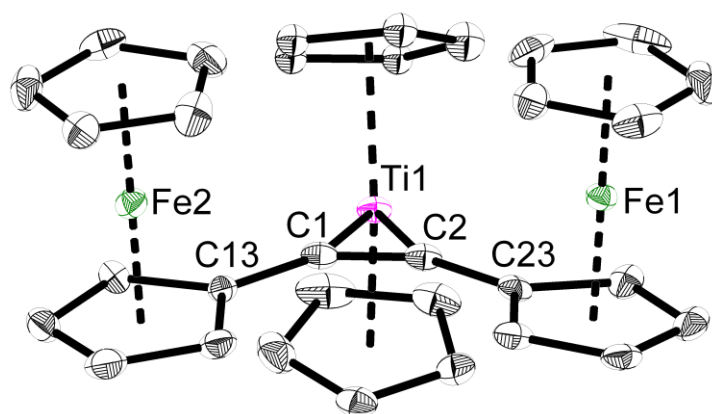


Abbildung 8: Molekülstruktur von **5** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Eine intermetallische Wechselwirkung kann durch den langen Ti-Fe-Abstand von ca. 4.9 Å ausgeschlossen werden. Die Ti-C-Abstände in **5** sind mit 2.076(5) und 2.088(5) Å kürzer als

in **1** und $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{SiMe}_3)$ (Tabelle 2). Der größere C-C-Bindungsabstand in $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{SiMe}_3)$ im Vergleich zu **1** und **5** und die folglich kleinere Wellenzahl der C-C-Valenzschwingung im IR-Spektrum des monoferrocenylsubstituierten Alkins ist auf den höheren Substitutionsgrad der Cyclopentadienylliganden ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$) zurückzuführen. Dieser Trend wurde innerhalb der Komplexe des Bis(trimethylsilyl)acetylens bereits ausführlich untersucht (Cp_2M bis Cp^*_2M).^{10b}

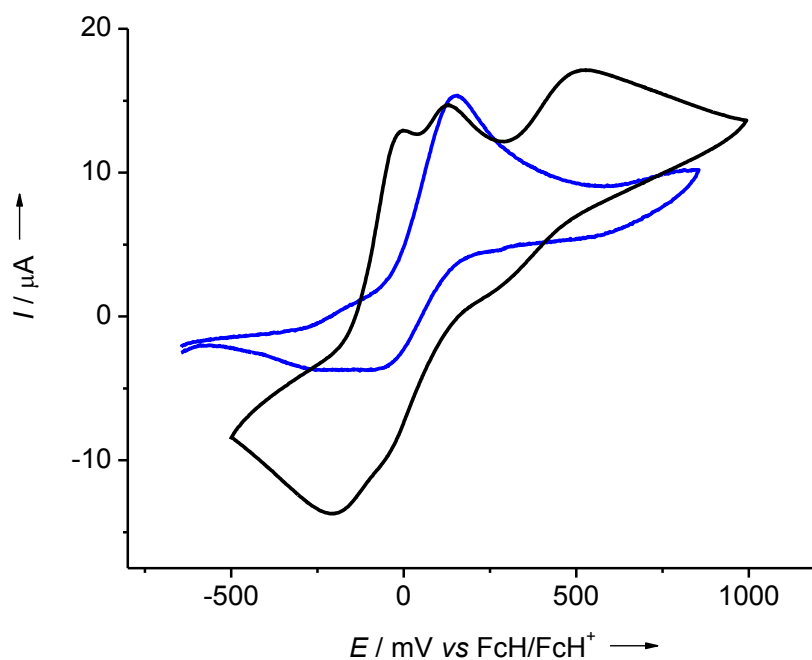


Abbildung 9: Cyclovoltammogramme von **1** (blau) und **5** (schwarz) bei 25 °C; Leitsalz $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF.

Die theoretischen Berechnungen und elektrochemischen Untersuchungen der Komplexe **5** und **9** (siehe Kapitel 2.1.5) wurden im Rahmen einer Kooperation mit Jiao und Lang et al. durchgeführt. Die thermodynamisch stabilste Form von **5** besitzt danach C_5 -Symmetrie und weist ähnliche Bindungswinkel und -abstände wie die röntgenkristallographisch bestimmte Struktur auf. Die *trans*-Form ist um $-2.05 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als die im Festkörper vorliegende *cis*-Anordnung der Ferrocenylgruppen, womit im Einklang mit den NMR-Experimenten eine freie Drehbarkeit der C-Fc-Bindung bei Raumtemperatur in Lösung vorliegt. Das Cyclovoltammogramm von **5** und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) als ferrocenfreies Analogon in absolutem THF ist in Abbildung 9 gezeigt, wobei die Potentiale auf das FcH/FcH^+ -Redoxpaar bezogen sind (Tabelle 3).³⁸ Verbindung **1** zeigt nur eine irreversible Oxidation des Metallacyclus, wohingegen Verbindung **5** in drei aufeinanderfolgenden Schritten oxidiert wird. Die ersten beiden Schritte können einer Oxidation der beiden Ferrocenyleinheiten zugeordnet werden.

Die Potentialdifferenzen zwischen Oxidation und zugehöriger Reduktion (ΔE_p) liegen bei 110 und 140 mV, wobei multicyclische Untersuchungen zeigen, dass sich **5** während der Messung zersetzt und an der Elektrode abscheidet. Daher ist davon auszugehen, dass **5** spätestens als Dikation $\mathbf{5}^{2+}$ instabil ist, was sich außerdem in der ungewöhnlichen Breite der dritten Bande widerspiegelt. Berechnungen zeigen, dass der Alkinligand im Radikalkation $\mathbf{5}^+$ durch das Lösungsmittel THF ausgetauscht werden kann. Das resultierende $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{thf})_2]^+$ bildet sich mit einer freien Reaktionsenthalpie von $-3.20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist bereits bekannt.³⁹ Darüber hinaus ist **5**, wie viele Titanocenkomplexe, nicht in halogenierten Lösungsmitteln stabil und die präparative Oxidation von **5** mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ führt zur Freisetzung von Diferrocenylacetylen. Daher sind keine weiteren Untersuchungen der elektronischen Kommunikation zwischen den Metallzentren möglich.

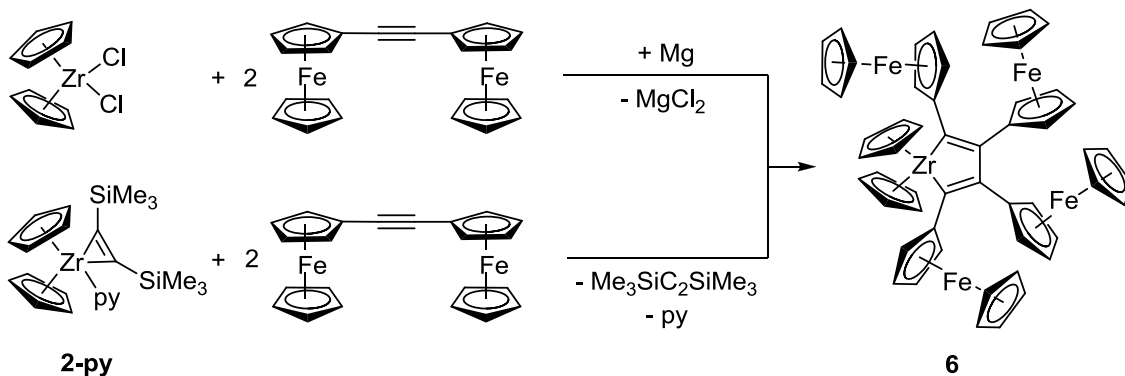
Tabelle 3: Elektrochemische Daten von **5, **1** und Diferrocenylacetylen.**

Verbindung	E^0_1 in mV (ΔE_p in mV)	E^0_2 in mV (ΔE_p in mV)	E^0_3 in mV (ΔE_p in mV)
5	-85 (110)	40 (140)	520 ^[a]
1	150 ^[a]	-	-
FcC≡CFc	20 (65)	265 (72)	-

[a] Irreversible Oxidation

2.1.3 Acetylenkopplungen an Zirkonocenkomplexen

Wird Diferrocenylacetylen in einer Reduktion von Zirkonocendichlorid mit Magnesium oder im Alkinaustausch von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-py**) eingesetzt, entsteht nicht das analoge Metallacyclopropen, sondern das tetraferrocenylsubstituierte Metallacyclopentadien **6** (Gleichung 2).



Gleichung 2

Die Insertion eines weiteren Alkins in den dreigliedrigen Metallacyclus zum Fünfring ist bereits von den Metallen der 4. Gruppe bekannt.⁴⁰ In den Reaktionen bilden sich demnach dreigliedrige Komplexe mit oder ohne Zusatzliganden oder fünfgliedrige Metallacyclen. Welche bevorzugt entstehen, hängt von der eingesetzten Stöchiometrie, den Substituenten am Alkin, dem Zusatzliganden und dem Metallocen ab. Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **6** wird jeweils nur ein Signal der zirkoniumgebundenen Cp-Ringe beobachtet ($\delta_{\text{H}} = 6.26$ ppm, $\delta_{\text{C}} = 109.7$ ppm). Die Wasserstoffatome der untereinander sehr ähnlichen Ferrocenylgruppen bilden Multipletts. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung konnten die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Metallacyclus nicht detektiert werden. Bei -78 °C wurden aus THF rote Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten (Abbildung 10). Der fünfgliedrige Metallacyclus ist gefaltet, wobei C1 mit $-0.540(5)$ Å und C4 mit $0.498(5)$ Å außerhalb der Zr1-C2-C3-Ebene liegen. Die C1-C2- sowie C3-C4-Abstände sprechen mit $1.353(4)$ und $1.347(4)$ Å für typische Doppelbindungen und die zentrale C2-C3-Bindung ist mit $1.555(4)$ Å eine C-C-Einfachbindung.³⁷ Tetraferrocenylsubstituierte Metallacyclobutadiene sind in der Literatur nicht bekannt. Es gibt verschiedene Cobalt- und Eisencarbonylkomplexe mit dem η^4 -gebundenen Cyclobutadien C_4Fc_4 .⁴¹

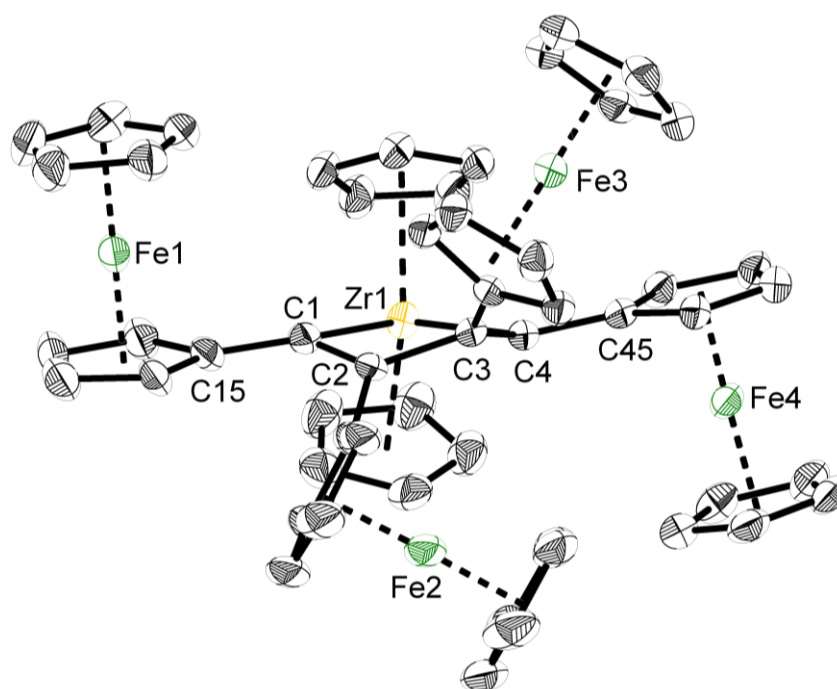
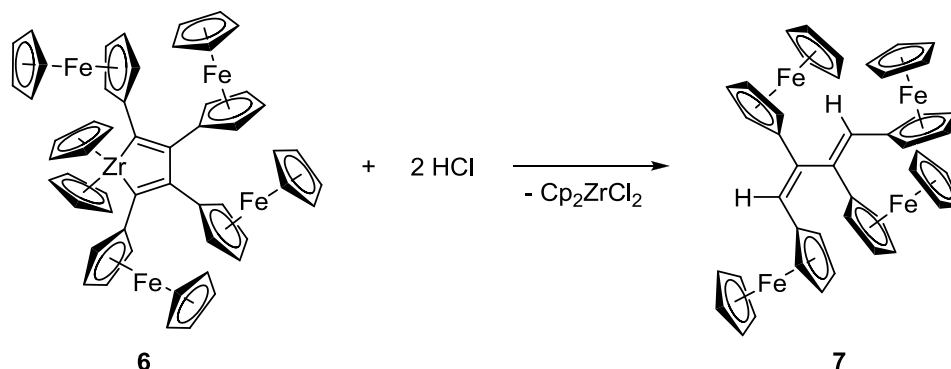


Abbildung 10: Molekülstruktur von **6** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Der aus einer einfachen Alkinsubstitution herzustellende Zirkoniumkomplex **6** bietet die Möglichkeit, rein organische tetraferrocenylsubstituierte Verbindungen zu synthetisieren. So

kann der Ligand mit 2-molarer Salzsäurelösung in Diethylether abgespalten und das entsprechende Butadien **7** erhalten werden (Gleichung 3).



Gleichung 3

Das zunächst laut ¹H-NMR-Spektrum gebildete symmetrische 1,2,3,4-Tetraferrocenylbuta-1,3-dien unterliegt während der säulenchromatographischen Aufreinigung einer *E,Z*-Isomerisierung der Doppelbindungen, was zu einer erhöhten Komplexizität der ¹H-NMR-Spektren führt. Durch Umkristallisieren wurden Einkristalle mangelnder Qualität erhalten, sodass mittels Röntgenkristallstrukturanalyse nur das Strukturmotiv bestätigt werden konnte und eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht möglich ist (Abbildung 11).⁴²

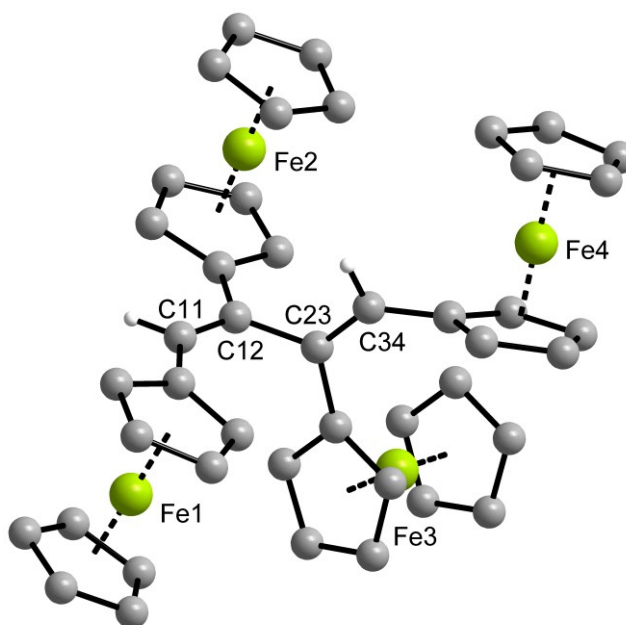
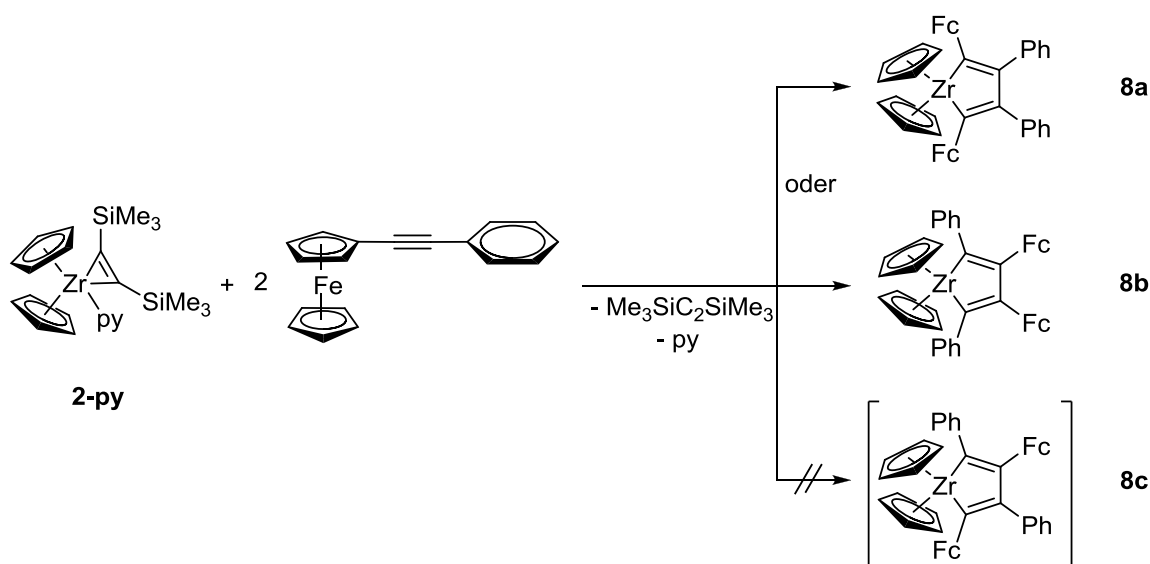


Abbildung 11: Molekülstruktur von 7 im Kristall (Kugel-Stab-Modell). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome der Ferrocenylgruppen wurde verzichtet.

Das Butadien liegt in einer transoiden *E,Z*-Konfiguration vor, die auch in Lösung bei Raumtemperatur bestehen bleibt. Die Signale der Protonen am Butadien liegen bei 6.51 und

6.41 ppm. Zum Vergleich und zur besseren Auswertung der elektrochemischen Messungen wurde außerdem Ferrocenylphenylacetylen³⁶ in einer Austauschreaktion mit **2-py** eingesetzt, wobei das Metallacyclopentadien **8a** oder **8b** mit zwei Phenyl- und zwei Ferrocenylgruppen entsteht (Gleichung 4). Die Molekülstruktur wurde nicht durch Röntgenkristallstrukturanalyse gesichert, sodass keine Aussage über das Substituentenmuster am C₄-Gerüst gemacht werden kann. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren geben jedoch Hinweise auf eine symmetrische Substitution mit je zwei magnetisch äquivalenten Phenyl- (vier ¹³C-Signale) und Ferrocenylgruppen (drei ¹H- und vier ¹³C-Signale), wodurch das dritte mögliche unsymmetrische Isomer **8c** mit alternierender Anordnung der Reste ausgeschlossen werden kann und nur einer der in Gleichung 4 gezeigten symmetrischen Komplexe **8a** oder **8b** bei Raumtemperatur vorliegt.



Gleichung 4

In Zusammenarbeit mit Lang und Mitarbeitern wurden die elektrochemischen Eigenschaften der ferrocenylsubstituierten Komplexe untersucht.⁴³ Die Cyclovoltammogramme der Verbindung **6** und zum Vergleich des ferrocenfreien Zirkonacyclopentadiens $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{t-BuC}=\text{C}(\text{C}_2\text{t-Bu})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph}))$ ⁴⁴, dessen Fünfring von zwei Phenyl-, einer *tert*-Butyl- und einer *tert*-Butylacetylgruppe substituiert ist, sind in Abbildung 12 gezeigt, die entsprechenden elektrochemischen Daten, bezogen auf das FcH/FcH^+ -Redoxpaar³⁸, sind in Tabelle 4 aufgeführt. Bei beiden Verbindungen konnten keine reversiblen Oxidationsprozesse beobachtet werden; stattdessen ist bereits der erste Oxidationsschritt von **6** bei -238 mV irreversibel und die Verbindung zersetzt sich spätestens als Dikation vollständig.

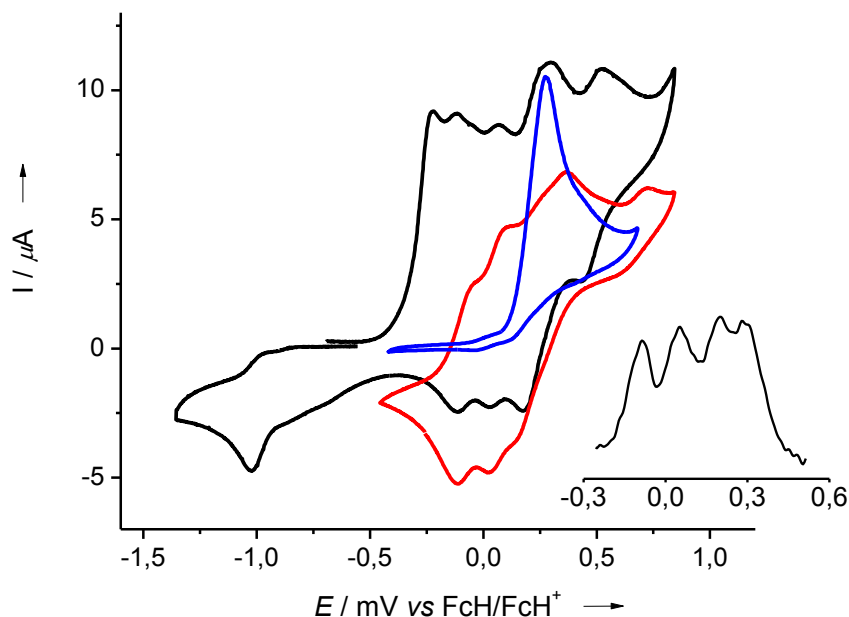


Abbildung 12: Cyclovoltammogramme von **6** (schwarz), der neu gebildeten redoxaktiven Verbindung (rot) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{tBuC}=\text{C}(\text{C}_2'\text{tBu})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph}))$ zum Vergleich (blau) bei 25 °C; Leitsalz $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} [\text{N}^+\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF und Square-Wave-Voltammogramm der bei der Oxidation von **6** neu gebildeten Verbindung.

Bei der Zersetzung bildet sich innerhalb weniger Redoxcyclen eine neue redoxaktive Spezies, welche vier reversible bzw. pseudoreversible 1:1:1:1 Oxidationsprozesse sowohl im Cyclovoltammogramm (rot) als auch im Square-Wave-Voltammogramm zeigt. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um den freien Liganden handelt, der während der Messung abgespalten wird. Daher wurden ebenfalls Messungen des 1,2,3,4-Tetraferrocenylbuta-1,3-diens **7** durchgeführt, wobei lediglich die ersten zwei reversiblen bzw. pseudoreversiblen Redoxprozesse detektiert werden konnten. Die folgenden Prozesse konnten vermutlich aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der kationischen Spezies von **7** in THF messtechnisch nicht erfasst werden. Darüber hinaus weichen die gemessenen Oxidationspotentiale von **7** stark von denen der bei der Oxidation von **6** neu gebildeten Spezies ab (Tabelle 4), sodass davon auszugehen ist, dass **7** nicht während der Messung entsteht. Denkbar ist eine Abspaltung von 1,2,3,4-Tetraferrocenylcyclobutadien oder eines anderen Isomers von **7**. Da aber eine Isolierung der entsprechenden Substanz nach der cyclovoltametrischen Untersuchung aufgrund der geringen Mengen nicht möglich ist, konnte keine weitere Charakterisierung durchgeführt werden. Die Vergleichssubstanz $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{tBuC}=\text{C}(\text{C}_2'\text{tBu})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph}))$ ⁴⁴ zeigt lediglich eine irreversible Oxidation der Zirkoniumeinheit bei deutlich höherem Potential als **6**. Daraus folgt, dass der erste Oxidationsprozess an einer der Ferrocenyleinheiten stattfindet, was ebenfalls bei den Titanametallacyclen beobachtet wurde.

Tabelle 4: Elektrochemische Daten von **6**, der bei der Oxidation von **6** neu gebildeten Spezies, **7**, **8**, der bei der Oxidation von **8** neu gebildeten Spezies und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{tBuC}=\text{C}(\text{C}_2\text{tBu})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph}))$ als ferrocenfreies Analogon.

Verbindung	E^0_1 in mV (ΔE_p in mV)	E^0_2 in mV (ΔE_p in mV)	E^0_3 in mV (ΔE_p in mV)	E^0_4 in mV (ΔE_p in mV)
6	-238 ^[a]	-136 ^[a]	-	-
Neue Spezies (6)	-91 (64)	49 (68)	193	278
7	-32 (81)	191 (169)	-	-
8	-233 ^[a]	2 ^[a]	-	-
Neue Spezies (8)	-45 (61)	203 (165)	-	-
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{tBuC}=\text{C}(\text{C}_2\text{tBu})-\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{Ph}))$	269 ^[a]	-	-	-

[a] Irreversible Oxidation

Verbindung **8** verhält sich bei elektrochemischer Oxidation nahezu analog zu **6**. Nach zwei irreversiblen Oxidationsprozessen bei -233 mV und 2 mV kommt es zur vollständigen Zersetzung des Ausgangsmaterials und zwei neue reversible bzw. pseudoreversible Redoxprozesse bei -45 mV und 203 mV treten auf. Die Cyclovoltammogramme beider Verbindungen sind in Abbildung 13 gezeigt und die Potentiale, bezogen auf das FcH/FcH^+ -Redoxpaar³⁸, können Tabelle 4 entnommen werden.

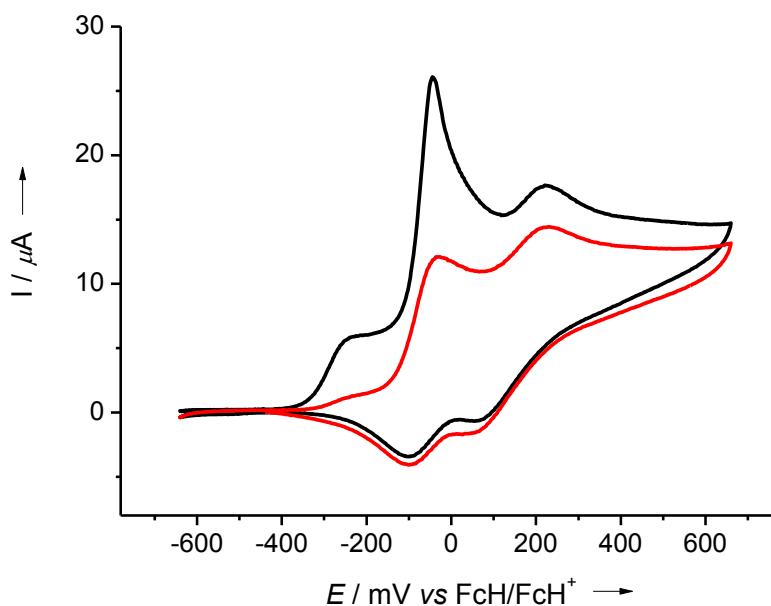


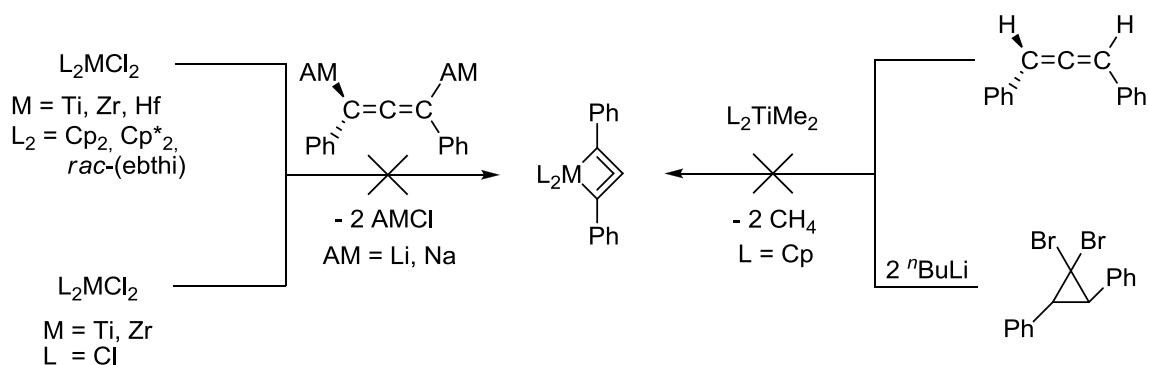
Abbildung 13: Cyclovoltammogramme von **8** (schwarz) und der neu gebildeten redoxaktiven Verbindung (rot) bei 25 °C; Leitsalz $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} [\text{N}^t\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF.

Nach der Zersetzung von **8** werden zwei Redoxprozesse beobachtet, was die Vermutung stützt, dass es bei Verbindung **6** und auch Verbindung **8** zur Abspaltung einer Butadien- oder

Cyclobutadienspezies mit vier bzw. zwei Ferrocenyleinheiten während der Oxidation kommt. Genauere Aussagen zur gebildeten Verbindung bei Zersetzung von **8** können ebenfalls wegen der geringen Substanzmengen nicht getroffen werden. Weitere (spektro-)elektrochemische Untersuchungen von **6**, **7** und **8** konnten aufgrund der Zersetzung während der cyclovoltammetrischen Messungen nicht durchgeführt werden.

2.1.4 Synthesversuche viergliedriger Metallacyclen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Versuche unternommen, viergliedrige Metallacyclen mit einer Alleneinheit der Metalle der 4. Gruppe zu synthetisieren (Schema 1). Eine Möglichkeit ist die Reaktion von Metallocendichloriden oder Metalltetrachloriden mit ein bzw. zwei Äquivalenten eines dilithiierten Allens. Letzteres wurde durch Umsatz des Silylenolethers $\text{PhCH}=\text{C}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})\text{-CH}_2\text{Ph}$ ⁴⁵ mit Lithiumdiisopropylamid (aus $^n\text{BuLi}$ und $^i\text{Pr}_2\text{NH}$) in situ hergestellt. Dabei bildet sich jedoch nicht der gewünschte Komplex, da die Lithiumbase, die nicht vollständig mit dem Silylenolether reagiert, den eingesetzten Metallkomplex angreift. Es wurden unter anderem $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ und $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{OSiMe}_2^t\text{Bu})$ ⁴⁶ (Hinweise im NMR und MS) isoliert. Auch der Einsatz einer weniger nukleophilen Base wie zum Beispiel $\text{Na}(\text{HMDS})$ oder des basischen Metallkomplexes $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ führte nicht zum gewünschten Ergebnis, da die Reduktion des Silylenolethers ausblieb.



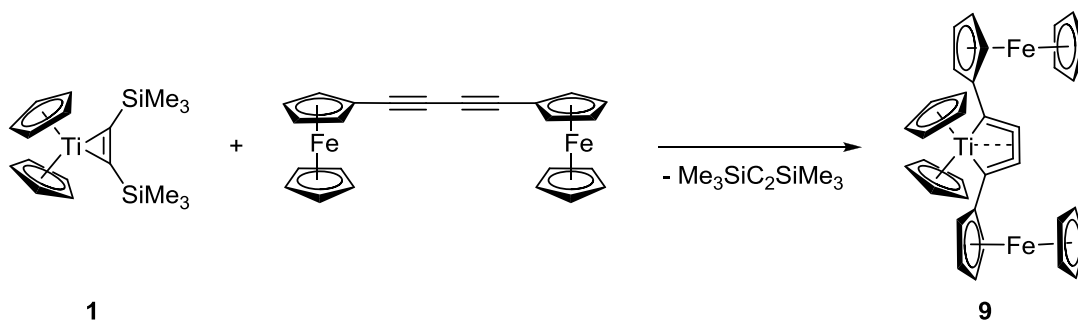
Schema 1: Synthesversuche verschiedener diphenylsubstituierter viergliedriger Metallacyclen.

In der Reaktion von 1,3-Diphenylallen⁴⁷ mit Dimethyltitanocen, das in THF aus Cp_2TiCl_2 und Methyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ synthetisiert und anschließend mit *n*-Hexan extrahiert wurde, erfolgt auch bei hohen Temperaturen keine Methanabspaltung. Die Reduktion von 1,1-Dibrom-2,3-*trans*-diphenylcyclopropan⁴⁸ mit $^n\text{BuLi}$ nach der Vorschrift von Fox et al. führt, unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Lithiumbromid und Spaltung der mittleren C-C-Bindung, ebenfalls zur Bildung des Allens.⁴⁹ Die anschließende Reaktion mit Cp_2TiMe_2 blieb jedoch aus. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass diese Metallacycloallene nur mit zwei

zusätzlichen Elektronen, zum Beispiel aus stickstoffhaltigen Substituenten, stabil sind, wobei jedoch mittels geeigneter Reaktionsführung die bevorzugte Komplexierung der Stickstoffatome unterbunden werden muss.²³

2.1.5 Untersuchungen eines ferrocenylsubstituierten Titanacyclocumulens

In der Reaktion von 1,3-Butadiinen mit Metallocenfragmenten werden zahlreiche verschiedene Additions-, Kopplungs- und Spaltungsprodukte beobachtet (siehe Abbildung 6 im Abschnitt 2.1.1). Die strukturell interessanteste Verbindung ist jedoch das Metallacyclopenta-2,3,4-trien **C1**, da über die drei kumulierten Doppelbindungen eine elektronische Kommunikation der beiden Ferrocenylsubstituenten untereinander möglich sein sollte. Aus diesem Grund untersuchten wir die Reaktion von 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin⁵⁰ mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) zum ferrocenylsubstituierten Metallacyclocumulen **9** (Gleichung 5).



Gleichung 5

Das Molekül weist eine symmetrische Struktur auf, wobei im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal der titangebundenen Cyclopentadienylringe ($\delta_{\text{H}} = 5.20$ ppm) und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei Signale des Fünfrings ($\delta_{\text{C}} = 97.7$ und 169.7 ppm) auftreten. Das Signal des α -C-Atoms in **9** ist im Vergleich zum *tert*-butylsubstituierten $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ ⁵¹ stark tieffeldverschoben, während sich die Signallagen der β -C-Atome nicht so deutlich unterscheiden (Tabelle 5). Die Substituenten sind in Lösung um die C-Fc-Bindung frei drehbar, wodurch nur vier Signale der Fc-Gruppen beobachtet werden ($\delta_{\text{C}(\text{Fc})} = 70.1, 70.2, 72.7, 81.1$ ppm).

In der Literatur wurde bisher noch kein ferrocenylsubstituiertes Metallacyclocumulen beschrieben. Es sind nur dreikernige Metallcarbonyle ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ru}, \text{Os}$) mit 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin-Liganden,⁵² in denen die zusätzliche Wechselwirkung mit einem weiteren Metall zu anderen Bindungsverhältnissen als in **9** führt, und verschiedene 1,4-

Diferrocenylbuta-1,3-dien-Komplexe bekannt.⁵³ Aus Toluol wurden rote Einkristalle von **9** erhalten, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 14).

Tabelle 5: Spektroskopische und strukturelle Daten von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$, **9** und 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-dien im Vergleich (Mittelwerte).

	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ ⁵¹	9	$\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc}$ ⁵⁰
NMR: $\delta(\text{C}\alpha)$ [ppm]	181.9	169.7	71.0
$\delta(\text{C}\beta)$ [ppm]	94.7	97.7	79.1
RKSA: $d(\text{C}\alpha\text{-C}\beta)$ [Å]	1.26(1)	1.283(2)	1.203(3)
$d(\text{C}\beta\text{-C}\beta)$ [Å]	1.34(1)	1.326(2)	1.373(4)
$d(\text{Ti-C}\alpha)$ [Å]	2.28(1)	2.240(2)	-
$d(\text{Ti-C}\beta)$ [Å]	2.21(1)	2.216(2)	-

Das Titanatom und die vier Kohlenstoffatome des Liganden bilden einen fünfgliedrigen planaren Ring mit antiparallel ausgerichteten Ferrocenylgruppen. Die C-C-Bindungsabstände liegen im Bereich einer C=C-Doppelbindung, wobei C1-C2 mit 1.283(2) und C3-C4 mit 1.282(2) Å verkürzt sind.³⁷ Die zentrale C2-C3-Bindungslänge hat einen Wert von 1.326(2) Å. Die Ti-C-Abstände von 2.213(2) bis 2.249(2) Å entsprechen dem Erwartungswert für eine typische Einfachbindung,⁵⁴ womit Komplex **9** als Metallacyclocumulen beschrieben werden kann.

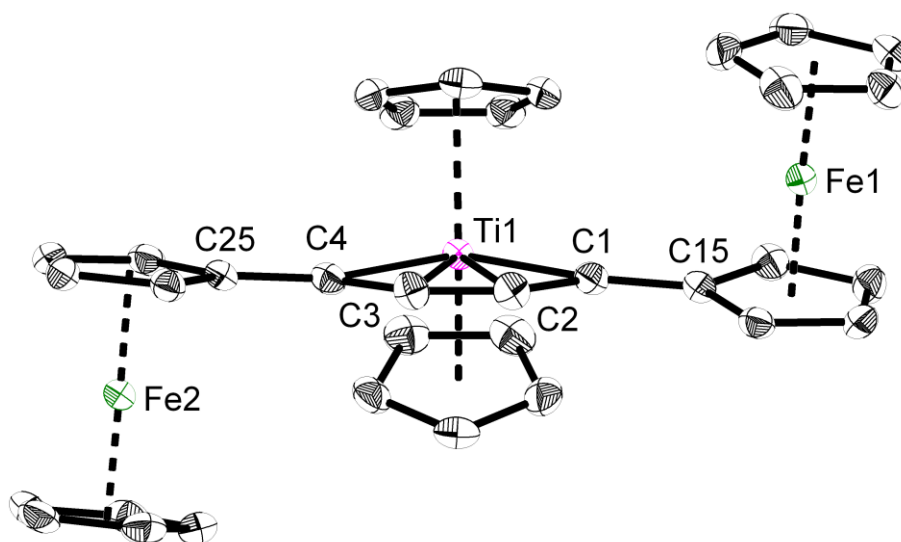


Abbildung 14: Molekülstruktur von **9** im Kristall (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die Bindungsparameter sind mit denen in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}^t\text{BuC}_4^t\text{Bu})$ vergleichbar.⁵¹ Die mittels DFT-Methoden berechneten Bindungslängen und -winkel der thermodynamisch stabilsten

Struktur der Verbindung **9** in C_2 -Symmetrie ähneln den mittels Röntgenkristallstrukturanalyse gemessenen Werten. Die *trans*- und *cis*-Konfigurationen der Ferrocenylgruppen unterscheiden sich nur um $0.02 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, sodass, im Einklang mit den NMR-Messungen, in Lösung eine freie Drehbarkeit um die C-Fc-Bindung gewährleistet ist.

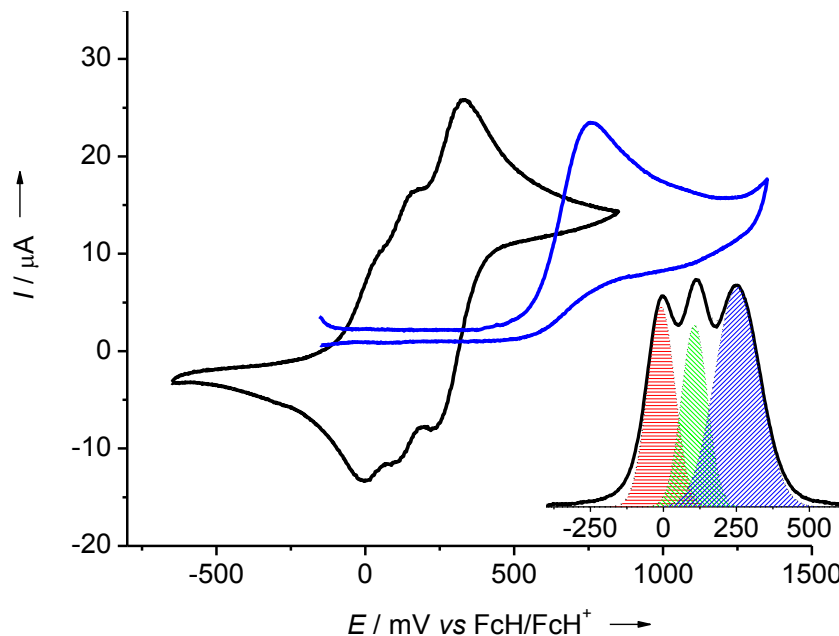


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von **9** (schwarz) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}t\text{BuC}_4t\text{Bu})$ (blau) bei 25°C ; Leitsalz $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} [\text{N}^t\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF und Square-Wave-Voltammogramm von **9**; die drei Signalfächen sind im Verhältnis 1:1:2.

Die Ergebnisse, der von Lang et al. durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen, sind in Abbildung 15 und Tabelle 6 zusammengefasst. Das Cyclovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zeigt drei reversible Oxidationsschritte, wofür auch die Potentialdifferenzen, bezogen auf das FcH/FcH^+ -Redoxpaar, zwischen Oxidation und zugehöriger Reduktion (ΔE_p) sprechen.³⁸

Tabelle 6: Elektrochemische Daten von **9**, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}t\text{BuC}_4t\text{Bu})$ und 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin.

Verbindung	E_1^0 in mV (ΔE_p in mV)	E_2^0 in mV (ΔE_p in mV)	E_3^0 in mV (ΔE_p in mV)
9	30 (71)	130 (61)	280 (90)
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}t\text{BuC}_4t\text{Bu})$	750 ^[a]	-	-
$\text{FcC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CFc}$	135 (64)	291 (76)	-

[a] Irreversible Oxidation

Die Kationen $\mathbf{9}^+$ und $\mathbf{9}^{2+}$ sind im Gegensatz zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{Fc})$ (**5**) in THF stabil ($\Delta G = +6.93$ und $27.11 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die präparative Oxidation von **9** mit $[\text{Ag}(\text{toluen})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

(1:1 und 1:2) oder AgPF_6 (1:4) in verschiedenen Verhältnissen führt ebenfalls nicht zur Freisetzung des Butadiins, sodass Verbindung **9** unter den oxidativen Bedingungen stabil bleibt.

Die ersten beiden Einelektronenoxidationsschritte finden wahrscheinlich an den beiden Eisenzentren statt. Die Geometrieoptimierung des Dikations $\mathbf{9}^{2+}$ führt ohne Energiebarriere zu einer linearen Kettenform des Liganden (Abbildung 16), in dem der tiefliegende Triplettzustand energetisch nahe am Singulettzustand liegt ($\Delta H = 1.63 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G = -0.51 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). In der anschließenden dritten Oxidation erfolgen, dem Square-Wave-Voltammogramm in Abbildung 15 zufolge, zwei Einelektronenprozesse. Im Tetrakation $\mathbf{9T}^{4+}$ weist der Ligand die gleiche lineare Anordnung wie im Dikation auf, wobei der entsprechende Singulettzustand um $52.86 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegt und die Spindichte an beiden Eisenatomen lokalisiert ist. Im freien 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin ist der Triplettzustand ebenfalls um $11.37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als der entsprechende Singulettzustand.

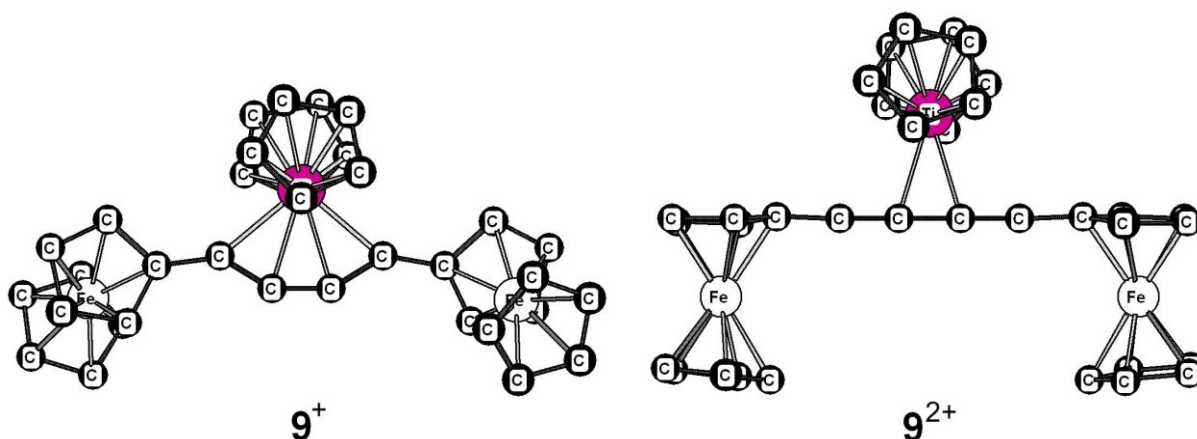
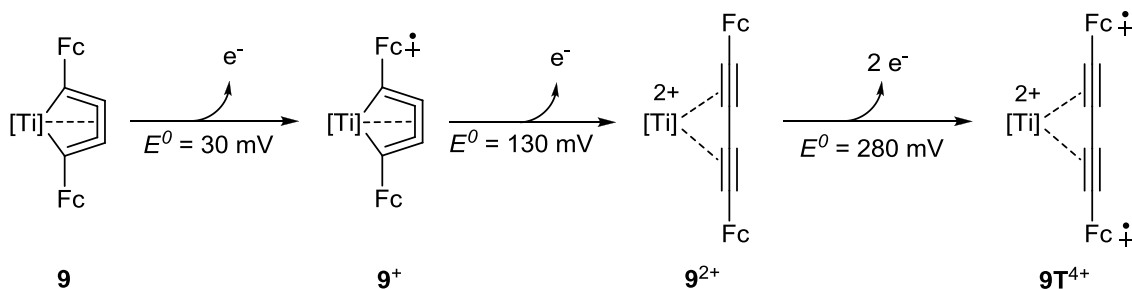


Abbildung 16: Optimierte Strukturen von $\mathbf{9}^+$ und $\mathbf{9}^{2+}$ (BP86/TZVP).

Aus den Ergebnissen der theoretischen Berechnungen und elektrochemischen Messungen kann der vereinfachte Oxidationsmechanismus in Schema 2 formuliert werden. Nach den zwei schrittweise ablaufenden Oxidationen der Ferrocenylgruppen bildet sich eine Verbindung, die als Kombination eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2+}$ -Fragments mit dem linearen 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin verstanden werden kann. Die Komplexierung bewirkt dabei eine Aufweitung der beiden Dreifachbindungen, deren $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung in den in-situ-IR-spektroskopischen Messungen des Dikations $\mathbf{9}^{2+}$ auftritt. Da es sich nicht mehr um ein Metallacyclocumulen handelt, weist die Verbindung **9** ein niedrigeres Oxidationspotential als die Vergleichssubstanz $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-}t\text{BuC}_4\text{tBu})^{51}$ auf. Abschließend bildet sich das hochgeladene Tetrakation, das einem $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^{2+}$ -Fragment und dem Dikation des Liganden entspricht.

In keiner Oxidationsstufe treten in den in-situ-UV/Vis-NIR-spektroskopischen Messungen Intervallenz-Charge-Transfer(IVCT)-Banden auf, sodass entgegen unserer Erwartungen nur elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den beiden Ferrocenylgruppen stattfinden. Die gemischtvalente Spezies 9^+ ist ladungslokalisiert und gehört demnach zu der Robin-Day-Klasse I.⁵⁵

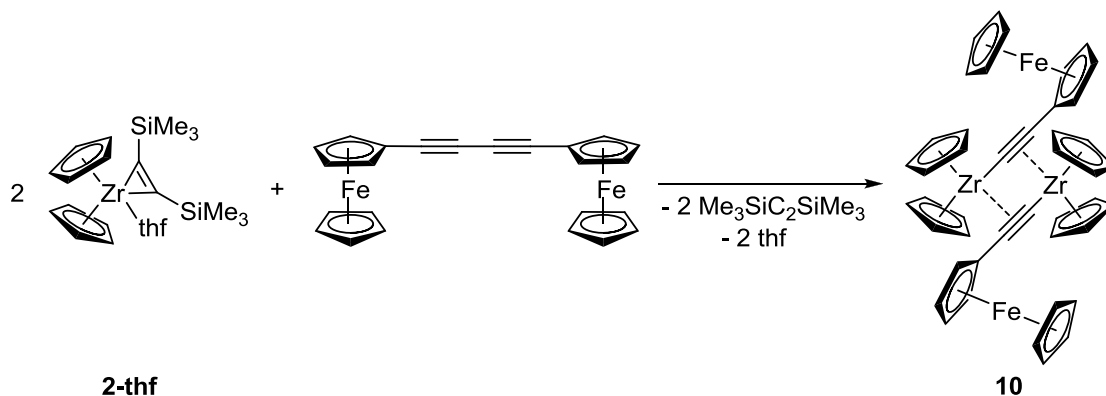


Schema 2: Möglicher Mechanismus der Oxidation von 9 zu $9T^{4+}$.

Die berechnete thermodynamisch stabilste Struktur von 9^+ besitzt C_2 -Symmetrie, wobei eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das ganze System möglich ist, was den experimentellen Befunden widerspricht. Die atomare Spindichte liegt hauptsächlich an den Eisenzentren (0.420/Fe), während die Dichte am Titanatom sehr gering ist (0.03). Die Optimierung einer C_1 -Symmetrie führt zu keinem stabilen Zustand, sodass Lösungsmittelleffekte wahrscheinlich die gemischtvalente Spezies destabilisieren, was bereits bei ähnlichen Systemen gefunden wurde.⁵⁶

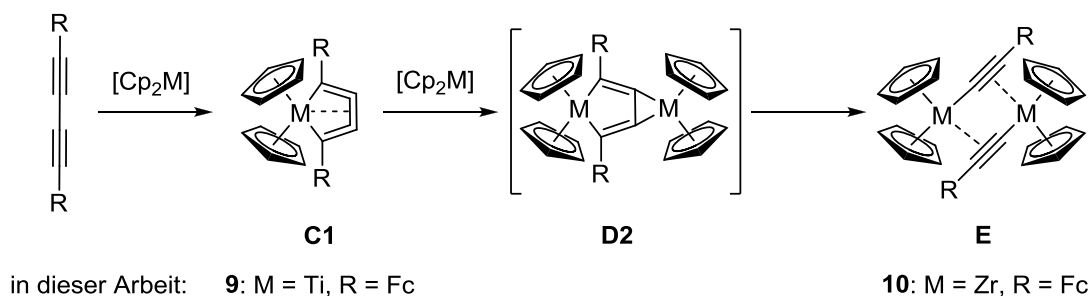
2.1.6 C-C-Bindungsspaltung von 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin

Die Reaktion des Zirkonocenkomplexes $Cp_2Zr(thf)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ (**2-thf**) mit 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin ergibt nicht das Metallacyclocumulen, sondern den roten dinuklearen Komplex **10** (Gleichung 6).



Gleichung 6

Aus der Reaktionslösung wurden mittels fraktionierter Kristallisation eine violette und eine weitere rote Verbindung isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Integrale der Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum Protonen zeigen bei beiden ein $[\text{Cp}_2\text{Zr}]:[\text{FcC}_4\text{Fc}]$ -Verhältnis von 1:2. In Analogie zu anderen Reaktionen erfolgt wohl eine Kopplung von zwei 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diinen (Abbildung 6). Leider konnten wir keine Kristalle erhalten, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, sodass eine eindeutige Charakterisierung dieser Verbindungen nicht möglich ist.



Gleichung 7

Die innere C-C-Bindung des Liganden in **10** wurde zu zwei Ferrocenylacetylideinheiten gespalten. Diese koordinieren σ,π -verbrückend an je ein Zirkonocenfragment und über eine side-on-Bindung an das jeweils andere Metallzentrum. Ausführliche Untersuchungen an ähnlichen Komplexen zeigen, dass sich intermediär das Metallacyclopenta-2,3,4-trien **C1** analog zu **9** bildet, an dessen mittlere C=C-Bindung ein weiteres Metallocenfragment zum Typ **D2** koordinieren kann (Gleichung 7 und Abbildung 6 im Abschnitt 2.1.1).²⁷ Anschließend kommt es zu einem Bindungsbruch und der Bildung von **10**. Die Tendenz zur Bildung des dinuklearen Komplexes hängt von der Stabilität des entsprechenden Metallacyclocumulens ab, das mit einem Titanzentrum stabiler als mit Zirkonium ist. Hinsichtlich der Substituenten bildet sich der Fünfring bevorzugt mit *tert*-butylsubstituierten gegenüber trimethylsilylsubstituierten Diinen.²⁶

Das ^1H -NMR-Spektrum von **10** zeigt aufgrund der hohen Symmetrie nur ein Signal der Cp_2Zr -Gruppe ($\delta_{\text{H}} = 5.4$ ppm) und drei Pseudotriplets der Ferrocensubstituenten. Die quartären Kohlenstoffatome konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht detektiert werden, da **10** in den üblichen Lösungsmitteln schlecht löslich ist. Die Molekülstruktur von **10** im Kristall ist in Abbildung 17 gezeigt. Die beiden Zirkoniumacetylideinheiten sind über eine side-on-Bindung des Metallatoms an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung miteinander verbunden, wobei formal ein planarer sechsgliedriger Ring, bestehend aus Zr1, C1, C2, Zr1A, C1A und C2A, gebildet wird (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 0.0014 Å; C2 und C2A haben mit ± 0.002 Å den

größten Abstand davon). Aufgrund der zusätzlichen Koordination des Metallzentrums ist die C1-C2-Dreifachbindung mit 1.257(3) Å aufgeweitet.³⁷

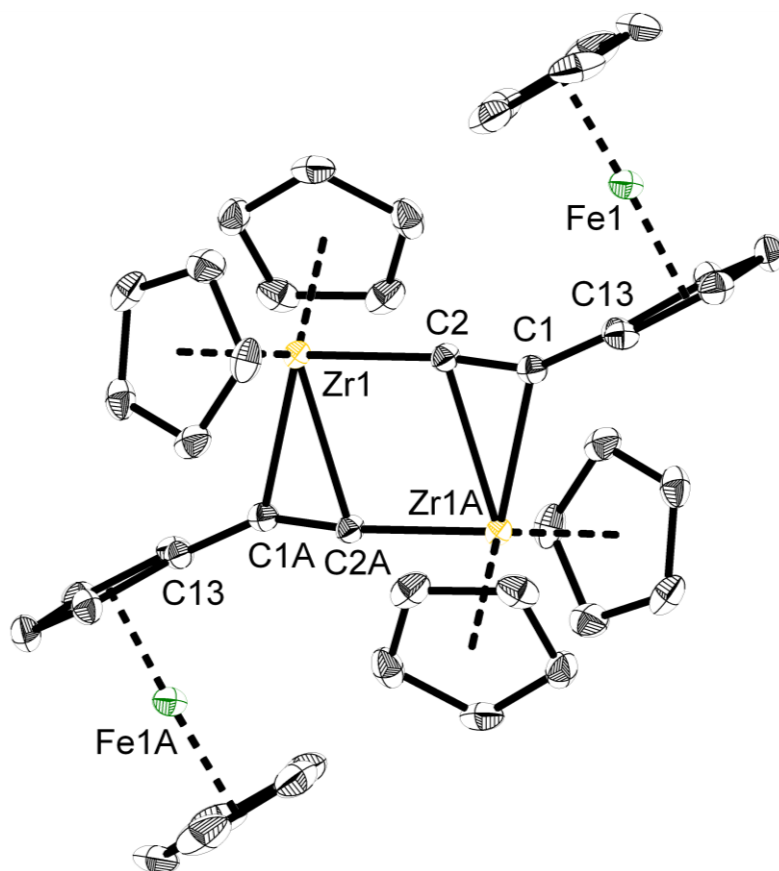


Abbildung 17: Molekülstruktur von 10 im Kristall (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die Zr1-C2-Bindung von 2.185(2) Å liegt im Bereich einer typischen Einfachbindung.⁵⁷ Die Acetylideinheit ist nur leicht abgewinkelt (Zr1-C2-C1 173.5(2)°), während der C2-C1-C13-Winkel mit 140.3(2)° stark von der linearen Struktur abweicht.

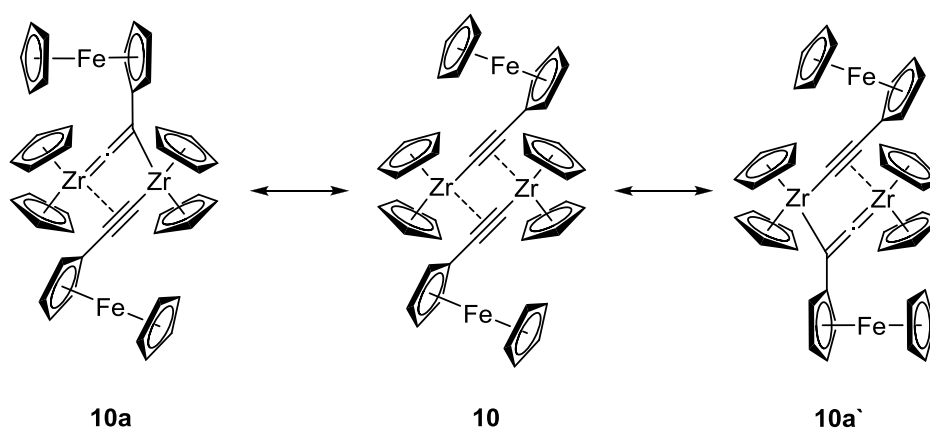


Abbildung 18: Mögliche mesomere Formeln der Verbindung 10.

Dieser Effekt wird durch die beiden möglichen mesomeren Grenzformeln **10a** und **10a'** erklärt (Abbildung 18),⁵⁸ wobei jedoch die C-C-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 1805 cm^{-1} typisch für σ,π -alkinylverbrückte Komplexe ist.^{51, 59} Bisher sind diverse andere Acetylidkomplexe von den Metallen der 4. Gruppe des Typs $\text{Cp}'_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR}')\text{MCp}'_2$ (M = Ti, Zr) bekannt, wobei R und R' für Alkyl-, Aryl-, Trimethylsilyl- oder Trimethylstannylgruppen stehen. Die wichtigen Strukturparameter dieser Verbindungen ähneln denen in **10**. Werden Verbindungen mit mehreren Buta-1,3-dien-Einheiten eingesetzt, sind interessante multinukleare Komplexe zugänglich.⁶⁰

In Zusammenarbeit mit Lang und Mitarbeitern wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung **10** untersucht.⁴³ Die Cyclovoltammogramme von **10** in unterschiedlichen Potentialbereichen und dem ferrocenfreien Analogon $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ ^{59f} sind in Abbildung 19 gezeigt, deren Potentiale, bezogen auf das FcH/FcH⁺-Redoxpaar, Tabelle 7 entnommen werden können.³⁸

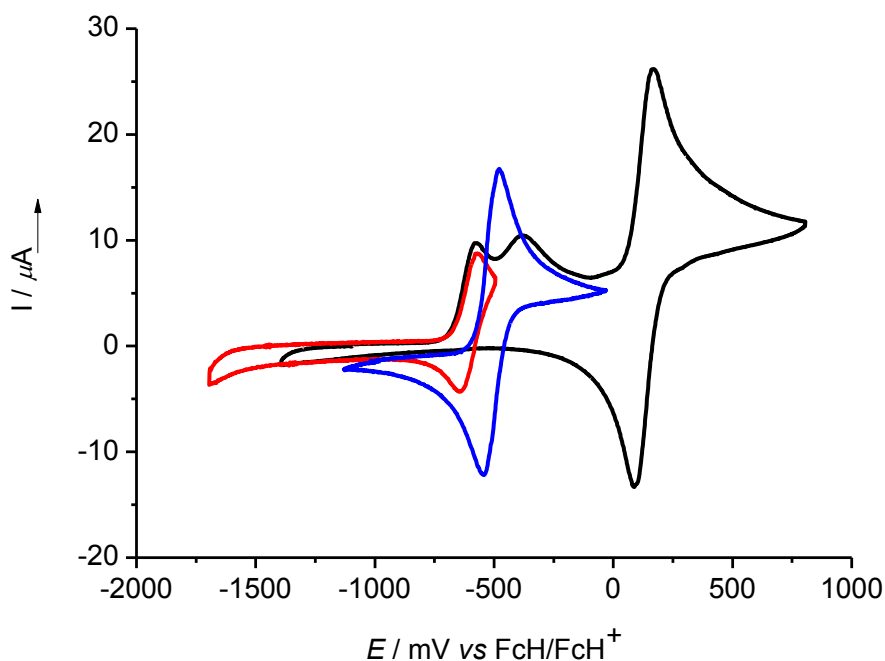


Abbildung 19: Cyclovoltammogramm der Verbindung **10** in unterschiedlichen Potentialbereichen (schwarz und rot) und $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ zum Vergleich (blau) bei $25\text{ }^\circ\text{C}$; Leitsalz $0.1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $[\text{N}^n\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF.

Bleibt das Potential unter -400 mV , wird in Verbindung **10** eine reversible Zr(III)/Zr(IV)-Oxidation beobachtet, die bei kleinerem Potential als in $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ liegt. Bei einem höheren Potential zersetzt sich **10** vollständig unter Freisetzung von Ethinylferrocen, was durch vergleichende Messungen mit reinem Ethinylferrocen gezeigt werden konnte. Weiterführende (spektro-)elektrochemische Untersuchungen waren aufgrund

der Zersetzung der Verbindung **10** während der cyclovoltammetrischen Messungen nicht möglich.

Tabelle 7: Elektrochemische Daten von **10, [Cp₂Zr(μ-η¹:η²-C≡CSiMe₃)₂ und Ethinylferrocen.**

Verbindung	E^0_1 in mV (ΔE_p in mV)	E^0_2 in mV (ΔE_p in mV)	E^0_3 in mV (ΔE_p in mV)
10	-634 (63)	-382 ^[a]	133 (60)
[Cp ₂ Zr(μ-η ¹ :η ² -C≡CSiMe ₃) ₂	-509 (64)	-	-
Ethinylferrocen	130 (68)	-	-

[a] Irreversible Oxidation

Durch den Einsatz ferrocenhaltiger Substrate war es erstmals möglich, die elektronische Kommunikation innerhalb gespannter Metallacyclen zu untersuchen, um damit zusätzliche Aussagen über die Bindungsverhältnisse machen zu können. Limitierend ist dabei die hohe Empfindlichkeit dieser Systeme, die zu einer raschen Zersetzung und Abspaltung des Liganden während der elektrochemischen Messungen führt, weshalb nur an dem Metallacyclocumulen **9** ein Oxidationsmechanismus diskutiert werden konnte. Interessant ist dabei die Änderung der Koordinationsgeometrie im Dikation **9**²⁺, die durch eine lineare Kettenform des Liganden hervorgerufen wird.

2.2 Kohlenstoff- und stickstoffhaltige Metallacyclen

2.2.1 Kenntnisstand

Die stark gespannten Metallacyclen mit ausschließlich Kohlenstoffatomen können durch Einführung von Heteroatomen in das Ringsystem stabilisiert werden, wobei sich stickstoffhaltige Liganden aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit besonders anbieten. Eine gezielte Variation der bisher untersuchten „All-C“-Ringe ermöglicht die Realisierung bisher nicht zugänglicher Verbindungen und einen genaueren Einblick in die Bindungssituation durch Vergleiche analoger Komplexe untereinander.

Die zu den Metallacyclopropenen isolobalen Nitrilkomplexe des Typs **G** sind bisher nicht mit Metallen der 4. Gruppe bekannt (Abbildung 20). Genau wie bei den kohlenstoffhaltigen Komplexen muss man auch hier weitere mesomere Grenzformeln (u. a. π -Komplex und η^2 -gebundener Ligand) beachten, deren Anteil an der Bindungsbeschreibung von den Metallzentren und den Liganden abhängt.¹¹ Der strukturell untersuchte Molybdänkomplex $\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^2\text{-NCMe})$ weist eine N-C-Bindungslänge von 1.20(1) Å auf, die damit zwischen einer Doppel- und Dreifachbindung liegt. Aufgrund dieser und anderer experimenteller Daten gehen Wilkinson und Hursthouse et al. davon aus, dass die Beschreibung eines dreigliedrigen Rings einen nicht unbedeutenden Anteil an der Bindungssituation einnimmt. Parkin et al. ermittelten die Molekülstruktur des *ansa*-verbrückten Metallocens $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2]\text{Mo}(\eta^2\text{-NC}^t\text{Bu})$, das mit 1.229(3) Å einen verlängerten C-N-Abstand besitzt.

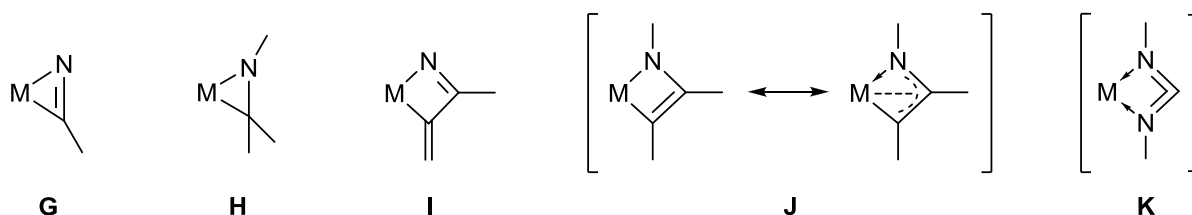


Abbildung 20: Beispiele drei- und viergliedriger stickstoffhaltiger Metallacyclen.

Die dreigliedrigen Metallacyclen **H** der Imine $\text{R}_2\text{CNR}'$ sind im Gegensatz zu den gespannten Ringsystemen **G** weitaus häufiger. Es gibt einzelne Beispiele solcher Zirkonocenverbindungen, die genau wie im $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-L**, L = thf, py) einen weiteren Liganden zur Stabilisierung benötigen.⁶¹ Die sehr ähnliche Reaktivität dieser Aziridin-Komplexe und der kohlenstoffhaltigen Metallacyclopropene zeigt sich in der Reaktion mit ungesättigten Substraten, bei der eine Insertion in die M-C-Bindung erfolgt und ein größeres Ringsystem aufgebaut wird.

Die zu den Metallacycloallen **B** (Abbildung 3 im Abschnitt 2.1.1) isolobalen Heteroanaloge, in denen eine der beiden äußeren CR-Gruppen durch ein unsubstituiertes Stickstoffatom ausgetauscht wurde, sind bisher nicht strukturell bekannt. Beckhaus et al. bestimmten dagegen die Struktur eines Azatitanacyclobutens des Typs **I** ohne Substituent am Stickstoffatom, aber mit einer C-C-Einfachbindung im Ringsystem (Abbildung 20).⁶² Komplexe der 4. Gruppe mit einem Azaallyl-liganden des Typs **J** sind leichter zugänglich.⁶³ Sie werden in einer [2+2]-Cycloaddition eines Alkins an einen Metallimidkomplex M=NR oder durch M-C-Insertion eines Azids bzw. einer Diazoverbindung in ein Metallacyclopropen gebildet. Die viergliedrigen Metallacyclen **K**, die formal aus einem Metallzentrum und einem 1,3-*N,N'*-disubstituierten Carbodiimid bestehen, hat man noch nicht isoliert. Die Reaktionen verschiedener Carbodiimide mit Metallkomplexen werden intensiv untersucht, sodass im Folgenden nur exemplarisch auf einzelne Beispiele eingegangen werden kann. Mit [Cp₂V], [(PPh₃)₂Ni], W₂(OCMe₂CF₃)₆ oder einem dinuklearen Samariumkomplex erfolgt zum Beispiel die Koordination nur einer der beiden C=N-Bindungen unter Ausbildung eines Azametallacyclopropans.⁶⁴ Außerdem besteht die Möglichkeit einer [2+2]-Cycloaddition eines Carbodiimids an eine M=X-Bindung: Aus der Reaktion von [Cp₂Zr=NtBu] mit RN=C=NR erhält man einen Guanidinatkomplex,⁶⁵ während sich mit Cp₂Mo=X (X = O, S) Heterometallacyclobutane bilden.⁶⁶ Beckhaus et al. ließen [Cp*₂Ti=C=CH₂] mit Carbodiimiden reagieren, wobei ein Azatitanacyclobutan entsteht.⁶⁷ Eine Insertion von RN=C=NR in eine M-C-Bindung⁶⁸ oder Addition an einen Cyclopentadienylliganden ist ebenfalls möglich.⁶⁹

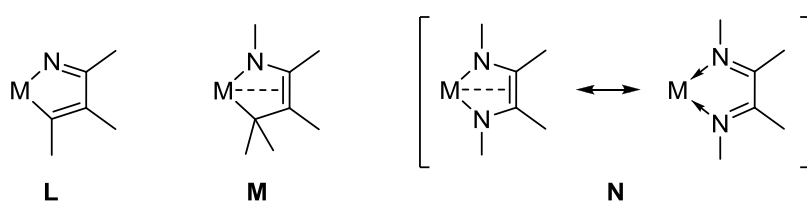


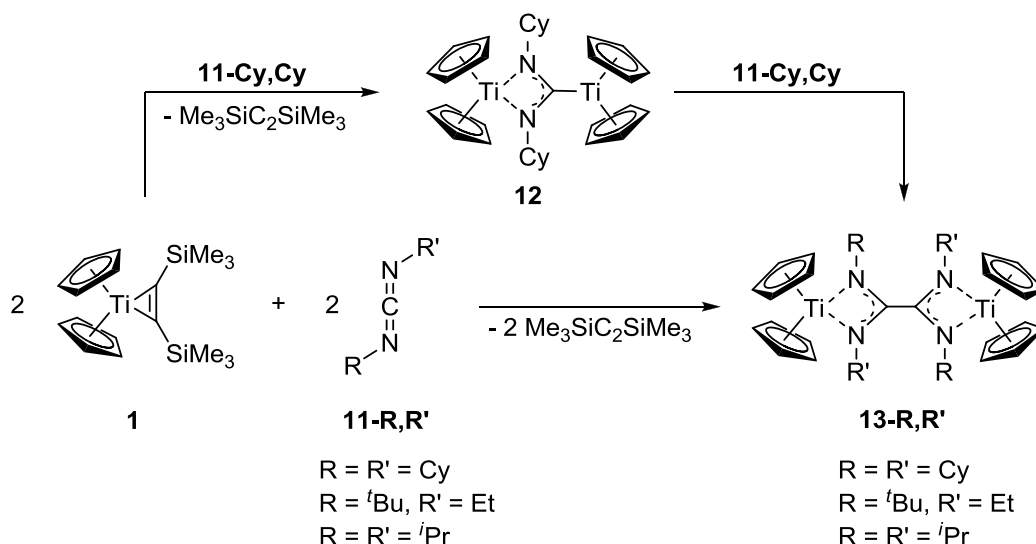
Abbildung 21: Ausgewählte Beispiele fünfgliedriger stickstoffhaltiger Metallacyclen.

Fünfgliedrige Stickstoffmetallacyclen, die isolobal zu den in Abbildung 3 gezeigten Verbindungen des Typs **C1-C3** sind, wurden bisher noch nicht strukturell charakterisiert. Es gibt jedoch zahlreiche Beispiele stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Fünfringe mit mehr Substituenten am Ring, sodass hier nur einzelne beschrieben werden. Der Austausch eines CR-Restes im tetrasubstituierten Metallacyclopentadien durch Stickstoff führt zu den Komplexen **L** und wurde im Cp*₂Zr{η²-C,N-C₆H₄[C(Me)=N]} realisiert (Abbildung 21).⁷⁰

Die Metalla-2-azacyclopent-3-ene des Typs **M** bilden sich durch Addition eines α,β -ungesättigten Imins an Metallocenfragmente der 4. Gruppe.^{71, 72} Die Bindungslängen im Metallacyclus entsprechen einer C=C-Doppelbindung sowie einer C-N- bzw. C-C-Einfachbindung. Eine Koordination des Metalls an die mittlere C=C-Bindung wird diskutiert. Bei der Umsetzung von 1,4-Diazabuta-1,3-dienen mit reaktiven Metallocenfragmenten von Elementen der 4. Gruppe werden die fünfgliedrigen Komplexe des Typs **N** gebildet.^{73, 74} Den Strukturparametern entsprechend überwiegt dabei die linke Darstellung eines Ringsystems mit zwei σ -Bindungen. Zur Stabilisierung trägt zusätzlich eine Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem gegenüberliegenden π -System bei. Diese Verbindungen können ebenfalls aus einer Reaktion von Metallkomplexen mit zwei Isonitrilen RNC erhalten werden. Die entsprechenden Cyclen mit 2,3-Diazabuta-1,3-dien-Liganden, in denen die Stickstoffatome die beiden mittleren Positionen im Fünfring einnehmen, sind hingegen instabil und unterliegen einer N-N-Bindungsspaltung zum Bisimidokomplex.⁷⁵ Interessanterweise gelang es Hessen et al. aus $XyNC$ und einem Metallocenfragment einen dinuklearen Titankomplex zu isolieren, der transoid durch eine $Xy-N=C=C=N-Xy$ -Einheit verbrückt wird.⁷⁶ Der Ligand nimmt dabei die gleiche Anordnung ein wie in dem Kohlenstoffanalogon **D1** (Abbildung 6 im Abschnitt 2.1.1).

2.2.2 Stabilisierungsmöglichkeiten viergliedriger Heterometallacyclen

Theoretische Untersuchungen der viergliedrigen Metallacycloallene **B** (Abbildung 3 im Abschnitt 2.1.1) zeigten, dass zusätzliche Elektronen benötigt werden, um die Verbindungen zu stabilisieren.²³ Der formale Austausch von zwei Kohlenstoffatomen der Alleneinheit mit den elektronenreicheren Stickstoffatomen führt zu einer Stärkung der M-C-Bindung zum mittleren Kohlenstoffatom. Die so erhaltenen Heterometallacyclen bestehen aus einem Metallzentrum und einem Carbodiimid. In Zusammenarbeit mit Jemmis, Schulz und Mitarbeitern untersuchten wir daher die Reaktion verschieden substituierter Carbodiimide **11-R,R'** mit $Cp_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ (**1**), aus dem Bis(trimethylsilyl)acetylen abgespalten wird und ein freies Metallocenfragment entsteht. Die Diazametallacycloallene, gebildet aus den Carbodiimiden **11-Cy,Cy**, **11-ⁱBu,Et** und **11-ⁱPr,ⁱPr**, sind in freier Form nicht stabil, sondern bilden unter Dimerisierung über die zentralen Kohlenstoffatome die dinuklearen Komplexe **13-R,R'** (Gleichung 8).^{77, 78} Einkristalle der Verbindungen **13-Cy,Cy** und **13-ⁱPr,ⁱPr** wurden mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht, wobei die wesentlichen Strukturparameter ähnlich sind.


Gleichung 8

Komplex **13-Cy,Cy** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, deren wichtigste Bindungslängen und -winkel sich nicht signifikant voneinander unterscheiden, weshalb im Folgenden nur ein Molekül von **13-Cy,Cy** diskutiert wird (Abbildung 22). Die beiden miteinander verknüpften Carbodiimidmoleküle bilden einen Brückenliganden, der als vierzähntiges Diamidinat fungiert. Die beiden so gebildeten planaren viergliedrigen Titanacyclen stehen senkrecht zueinander ($\text{N1-C1-C24-N4 } 90.3(3)$, $\text{N2-C1-C24-N3 } 90.5(3)^\circ$).

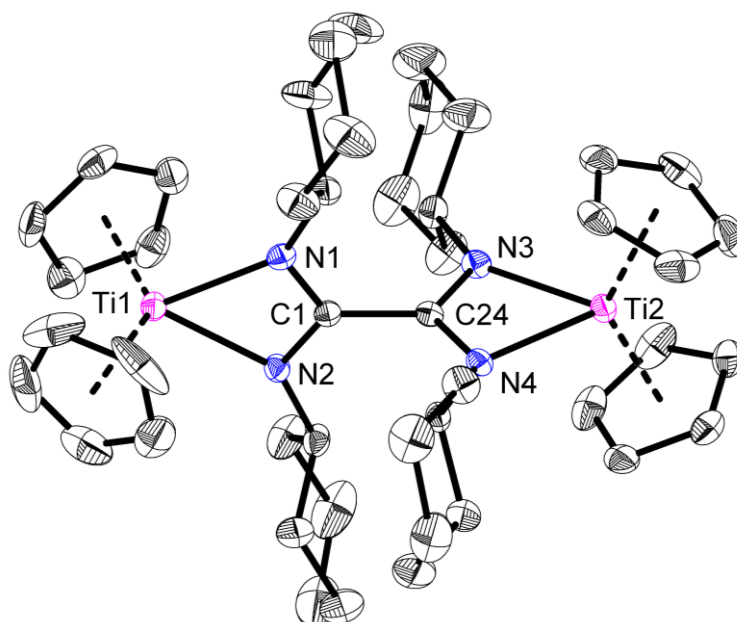


Abbildung 22: Molekülstruktur von **13-Cy,Cy** im Kristall (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome und des zweiten Moleküls der asymmetrischen Einheit wurde verzichtet.

Die gleichen C-N-Abstände lassen auf eine Elektronendelokalisation in der jeweiligen NCN-Einheit schließen (N1-C1 1.323(3) / N2-C1 1.323(3) und N3-C24 1.329(3) / N4-C24 1.328(3) Å). Aufgrund der Orthogonalität der beiden Metallacyclen zueinander findet jedoch keine Wechselwirkung über die verknüpfende C-C-Bindung statt, die demzufolge auch mit 1.527(3) Å einer typischen Einfachbindung entspricht.³⁷ Der mittlere Ti-N-Abstand (2.182 Å) liegt im Bereich einer verlängerten Einfachbindung.⁷⁹

Die Funktion des gekoppelten Carbodiimids als Diamidinatligand wurde bisher im Vergleich zum häufigeren Diamidliganden mit zwei fünfgliedrigen Metallacyclen nur selten beobachtet. Es gibt einzelne Samarium-^{64a, 80} und einen Urankomplex,⁸¹ die ebenfalls durch reduktive C-C-Knüpfung von zwei Carbodiimiden entstehen, dessen Metallzentren jedoch im Vergleich zum Titan deutlich größer sind. Junk et al. gehen von der Bildung eines diradikalischen viergliedrigen Metallacyclus als Übergangsspezies aus, der auf verschiedenen Wegen, wie zum Beispiel mittels Dimerisierung, stabilisiert wird. Diese Annahme konnten wir weiter untermauern, da es gelang, bei der Reaktion von **11-Cy,Cy** mit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) das Zwischenprodukt **12** zu isolieren (Gleichung 8).

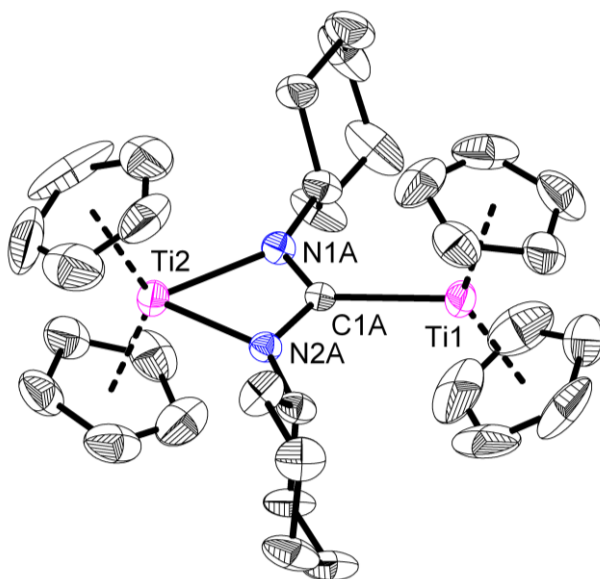
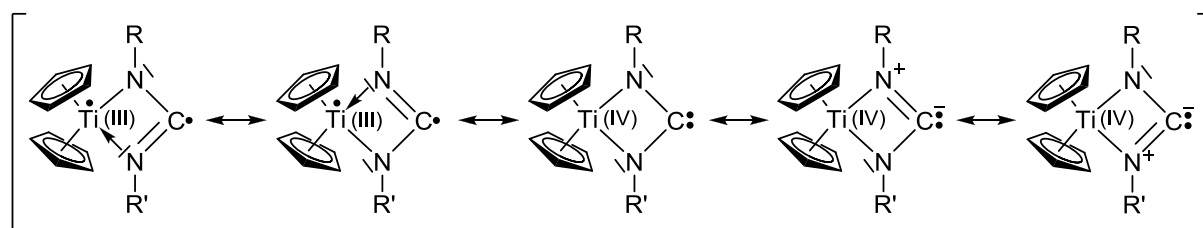


Abbildung 23: Molekülstruktur von **12** im Kristall (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

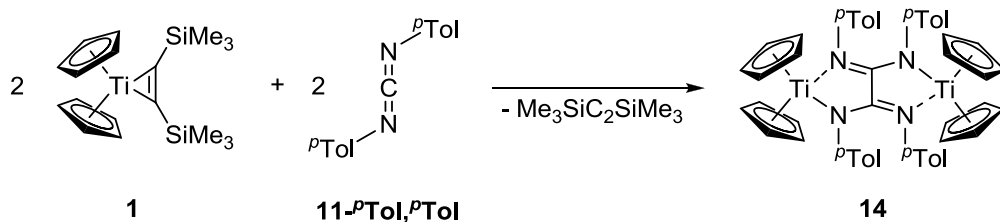
In Verbindung **12** wird die primär gebildete viergliedrige mononukleare Einheit, bestehend aus $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ und dem Carbodiimid, mit einem weiteren Titanocenfragment stabilisiert. Diese Reaktionslösung bildet nach einigen Tagen ebenfalls den dinuklearen Komplex **13-Cy,Cy**. Eine Optimierung der Reaktionsparameter ergab erwartungsgemäß die besten Ausbeuten für das Zwischenprodukt **12** bei einem 2:1-Verhältnis von Titanocenkomplex und Carbodiimid.

Verbindung **12** wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht (Abbildung 23). Die beiden Stickstoff- und das zentrale Kohlenstoffatom besitzen eine trigonal-planare Koordinationsumgebung. Der viergliedrige Metallacyclus N1-N2-C1-Ti2 ist planar und über C1 annähernd linear mit einem weiteren Titanocenfragment verknüpft (Ti1-C1-Ti2 $175.8(5)^\circ$), das auch Teil dieser Ebene ist. Der Ti1-C1-Abstand liegt mit $2.199(4)$ Å im Bereich einer Einfachbindung.⁵⁴ Aufgrund der Elektronendelokalisierung entsprechen die beiden C-N-Bindungen mit $1.325(4)$ und $1.340(4)$ Å verkürzten Einfachbindungen und die Ti-N-Bindungen sind leicht aufgeweitet ($2.154(3)$ und $2.144(3)$ Å).^{37, 79} Die Stabilisierung eines viergliedrigen M-N-C-N-Metallacyclus mittels einer Koordination mit einem weiteren Metallzentrum wurde bereits in einem Magnesium-, einem Molybdän- und einem Eisenkomplex beschrieben.⁸² Die wesentlichen Bindungsparameter dieser Verbindungen sind vergleichbar.

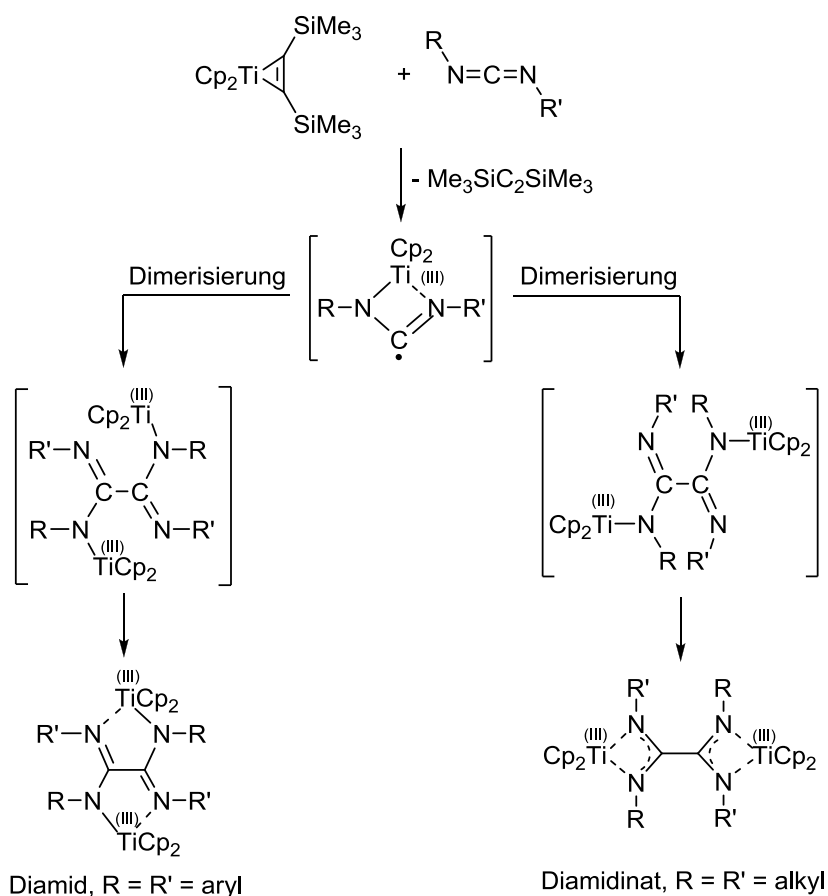


Schema 3: Mesomere Grenzformeln des intermediär gebildeten Vierrings.

Temperaturabhängige magnetische Messungen lassen auf das Vorliegen von je zwei Ti(III)-Zentren in **12** und **13-Cy,Cy** schließen, sodass die Schlüsselspezies für deren Bildung wahrscheinlich der biradikalische carbenähnliche Vierring $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CyNCNCy})]$ ist (Schema 3). Carbene sind neutrale Verbindungen mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom, dessen zwei freie Elektronen sich entweder gepaart in einem (Singulettcarben) oder ungepaart in zwei Orbitalen (Triplettcarben) befinden. Wird das Carbenzentrum von zwei Heteroatomen umgeben, sind die entsprechenden Verbindungen genau wie im $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CyNCNCy})]$ besonders stabil, wobei in diesem jedoch nur ein Elektron am Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Die berechneten Spindichten (-1.08 am Ti und 0.82 am C) stützen die Annahme, dass die beiden Darstellungen links mit einem Ti(III)-Zentrum den Hauptanteil an den Grenzformeln einnehmen, während die drei anderen vernachlässigt werden können. Die biradikalische Spezies $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CyNCNCy})]$ wird aber in dieser Reaktion nicht durch interne Koordination des Kohlenstoffatoms mit dem Titanzentrum des Metallacyclus stabilisiert, sondern erfährt eine externe Komplexierung mit einem weiteren Titanocenfragment zu **12** oder eine Dimerisierung zu **13-R,R'**.

**Gleichung 9**

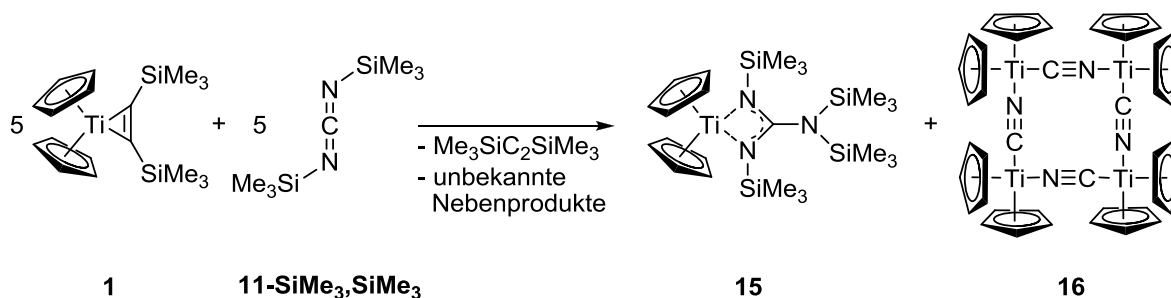
Der Brückenligand in **13-R,R'** kann neben der Koordination als Diamidinat- auch als Diamidligand fungieren, was weitaus häufiger in den entsprechenden Komplexen beobachtet wird.⁸³ In der Reaktion des Titankomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) mit dem tolylsubstituierten Carbodiimid **11-^pTol,^pTol** bildet sich Verbindung **14**, in der zwei annelierte Fünfringe, bestehend aus je einem Metallzentrum, zwei Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen, vorliegen (Gleichung 9).⁷⁸ Diese paramagnetische Verbindung wurde bereits von Floriani et al. aus $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ mit **11-^pTol,^pTol** synthetisiert und vollständig charakterisiert.⁸⁴

**Schema 4: Bildung der Diamid- und Diamidinatliganden aus den Carbodiimiden.**

Im Gegensatz zu **13-R,R'** ist der Ligand in **14** vollständig planar, wobei der C-C-Abstand mit 1.504(6) Å trotzdem im Bereich einer Einfachbindung liegt. Demzufolge findet die

Delokalisierung der π -Bindung genau wie in **13-R,R'** nur innerhalb der beiden NCN-Einheiten statt, was auch im Einklang mit dem Auftreten der zwei paramagnetischen Ti(III)-Zentren steht.

Der erste Schritt in der Bildung der Diamid- oder Diamidinatkomplexe ist wahrscheinlich die Abspaltung des Alkinliganden in **1**, wodurch eine hochreaktive Ti^{2+} -Spezies gebildet wird (Schema 4). Diese kann das Carbodiimid reduzieren und ein viergliedriges Diradikal bilden, das mit einem weiteren Titanocenfragment abgefangen und als Komplex **12** isoliert werden konnte (Gleichung 8). Die anschließende Dimerisierung dieses Radikals führt je nach Koordinationsart des Liganden zu den zwei möglichen dinuklearen Verbindungen **14** und **13-R,R'**. Dabei wird die Diamidvariante der Titanocenkomplexe von arylsubstituierten Verbindungen bevorzugt, während die Diamidinate bei alkylsubstituierten Carbodiimiden beobachtet werden.



Gleichung 10

Zur weiteren Untersuchung der Substituentenabhängigkeit in der Reaktion verschiedener Carbodiimide mit Komplex **1** setzten wir **11-SiMe₃,SiMe₃** ein (Gleichung 10).⁷⁸ Bei der Umkristallisation aus *n*-Hexan wurden blaue und rotbraune Kristalle erhalten, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse als Verbindungen **15** und **16** identifiziert wurden, aber nicht weiter voneinander getrennt werden konnten. Komplex **15** bildet einen viergliedrigen Ti-N-C-N-Ring, der jedoch durch ein [N(SiMe₃)₂]-Fragment am zentralen Kohlenstoffatom stabilisiert wird. Verbindung **16** ist ein tetranuklearer quadratischer Komplex aus vier Titanocen- und vier Cyanideinheiten, der bereits von Thewalt et al. aus Natriumcyanid und [Cp₂TiCl]₂ synthetisiert und ausführlich untersucht wurde.⁸⁵ Die Bildung dieser beiden Produkte verdeutlicht das häufig diskutierte Gleichgewicht der Carbodiimide RN=C=NR mit dem tautomeren Cyanamid R₂N-CN.^{86, 87} Diese Umlagerung findet entweder inter- oder intramolekular statt. Eine anschließende C-N-Bindungsspaltung führt zur Bildung eines freien Cyanidfragments, das in Komplex **16** gebunden ist, sowie der [N(SiMe₃)₂]-Gruppe, die in **15** das viergliedrige Diradikal aus [Cp₂Ti] und dem Carbodiimid, abfängt. Beispiele solcher

Komplexe mit Guanidinliganden sind bereits zahlreich bekannt.⁸⁸ Die Molekülstruktur von **15** im Kristall ist in Abbildung 24 gezeigt. Die sehr langen Ti-N-Abstände (2.193(2), 2.196(2) Å) deuten auf eine polare Titan-Stickstoff-Wechselwirkung hin. Der viergliedrige Ti1-N1-C1-N2-Ring liegt mit N3 in einer Ebene, zu der die [N(SiMe₃)₂]-Einheit orthogonal steht. Der Winkel zwischen der N1-C1-N2- und der Si3-N3-Si4-Ebene beträgt 87.9°.

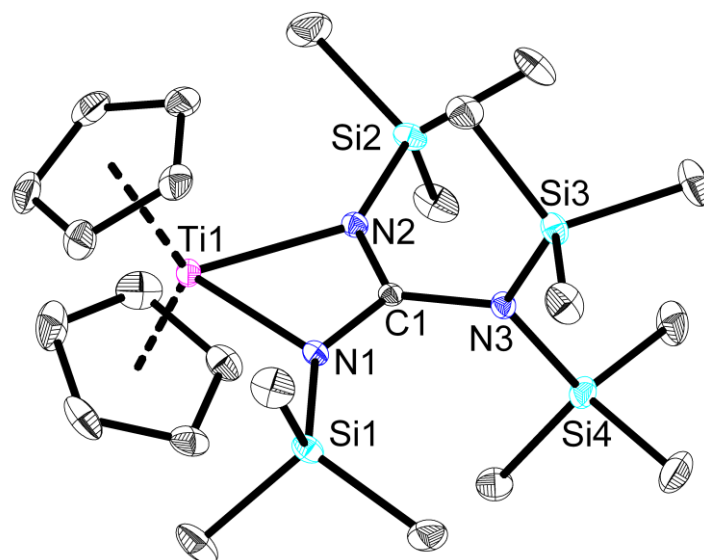
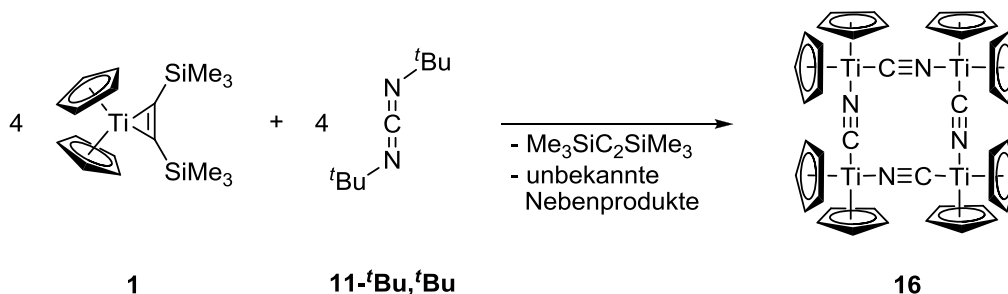


Abbildung 24 Molekülstruktur von **15** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

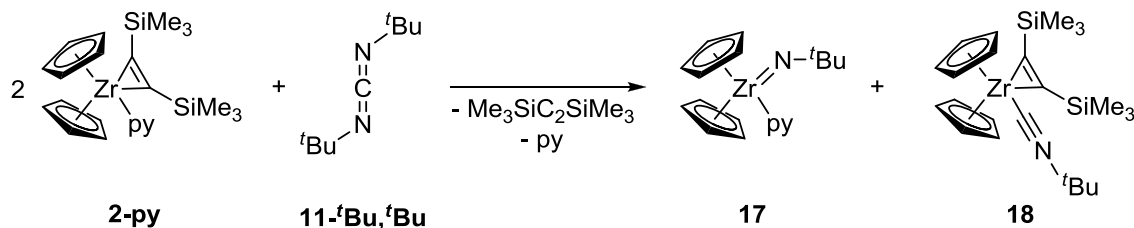
Der C1-N1- und der C1-N2-Abstand von 1.327(1) und 1.330(1) Å liegt aufgrund der zusätzlichen Elektronendelokalisierung im Metallacyclus im Bereich einer verkürzten Einfachbindung, während die C1-N3-Bindung mit 1.450(2) Å aufgeweitet ist. Insgesamt lässt sich feststellen, dass das Intermediat, der viergliedrige Metallacyclus aus Schema 3, sich entweder durch (i) Komplexierung mit [Cp₂Ti] zu **12**, (ii) Dimerisierung zu **13-R,R'** oder **14** bzw. (iii) Substitution am zentralen Kohlenstoffatom zu **15** stabilisiert.



Gleichung 11

In der Reaktion des *tert*-butylsubstituierten Carbodiimids **11-tBu,tBu** mit **1** wurde ausschließlich das molekulare Quadrat **16** isoliert. Das übrige N^tBu₂-Fragment bildet eine Vielzahl von Nebenprodukten, die weder isoliert noch charakterisiert werden konnten. Die

sehr gute Löslichkeit *tert*-butylsubstituierter Verbindungen erschwert die Reinigung des Produktgemischs durch fraktionierte Kristallisation.



Gleichung 12

Die Neigung zur C-N-Spaltung des Carbodiimids **11-^tBu,^tBu** zeigt sich ebenfalls in der Reaktion mit $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-py**), aus der durch fraktionierte Kristallisation zwei Produkte isoliert werden konnten (Gleichung 12). Verbindung **17** ist ein pyridinstabiler Zirkonocenkomplex, der über eine $\text{Zr}=\text{N}$ -Doppelbindung mit einer *tert*-Butylimidgruppe verbunden ist. In dem zweiten Produkt **18** wurde der Pyridinligand von **2-py** durch eine *tert*-Butylisocyanidgruppe ausgetauscht. Diese Verbindung bildet sich ebenfalls in einer direkten Umsetzung von **2-thf** mit $^t\text{BuNC}$.⁷³ Damit finden sich die beiden Bruchstücke des Substrats [$^t\text{BuNC}$] und [N^tBu] in den Produkten wieder.

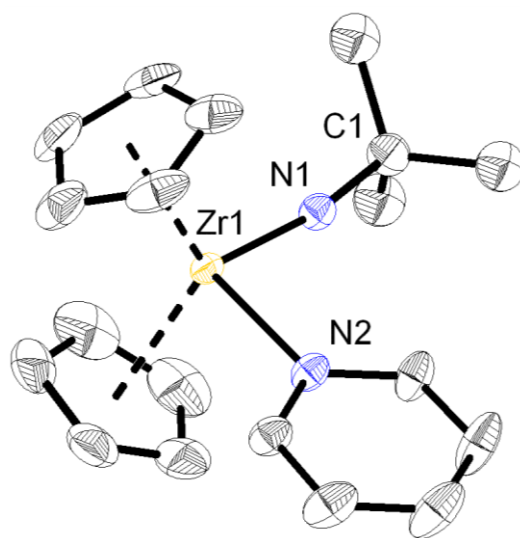


Abbildung 25: Molekülstruktur von **17** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die Molekülstruktur der Verbindung **17** ist in Abbildung 25 gezeigt. Ähnliche Metallocenkomplexe des Typs $\text{CpCp}'\text{M}(\text{L})(\text{N}^t\text{Bu})$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{L} = \text{py}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{L} = \text{py}, \text{thf}, \textit{exo}$ -Norborennoxid)^{89, 90} sowie $(\textit{rac}\text{-ebthi})\text{Zr}(\text{py})(\text{N}^t\text{Bu})$ ⁹¹ mit einer $\text{M}=\text{N}$ -Doppelbindung wurden bereits strukturell charakterisiert. Die Bindungslängen und -winkel in **17** ähneln denen im $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\text{N}^t\text{Bu})$ und die Zr1-N1 -Bindung mit 1.843(2) Å bzw. die N1-

C1-Bindung mit 1.434(3) Å sind im Vergleich dazu nicht signifikant unterschiedlich. Der Zr1-N1-C1-Winkel ist mit 168.9(1)° etwa 5° kleiner als in Cp₂Zr(thf)(N^tBu).^{90c}

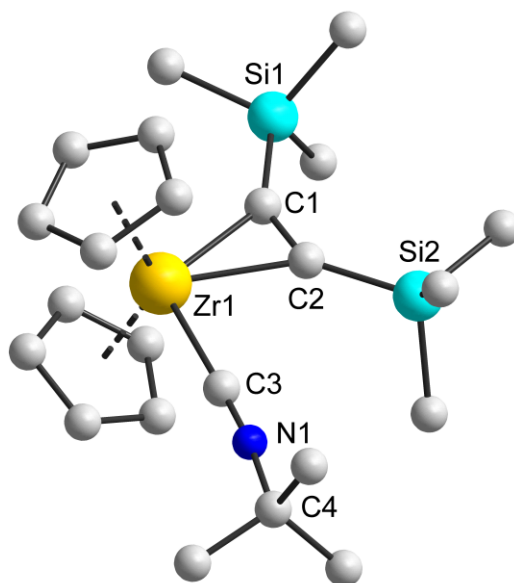


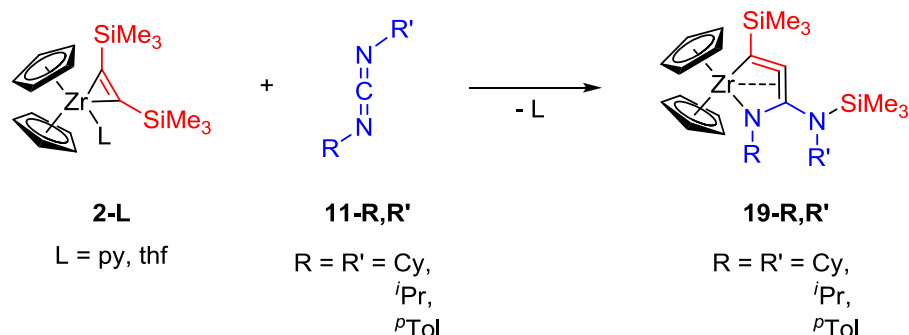
Abbildung 26 Molekülstruktur von **18** im Kristall (Kugel-Stab-Modell). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Auch nach mehrfachem Umkristallisieren von **18** aus *n*-Hexan konnten nur Kristalle mangelnder Qualität erhalten werden, sodass mittels Röntgenstrukturanalyse ausschließlich das Strukturmotiv bestätigt werden konnte (Abbildung 26).⁹² Die Zirkonoceneinheit bildet ein Metallacyclopropen mit dem Bis(trimethylsilyl)acetylen und wird zusätzlich von dem Kohlenstoffatom der *tert*-Butylisocyanidgruppe koordiniert.

2.2.3 Ungewöhnliche fünfgliedrige Heterometallacyclen

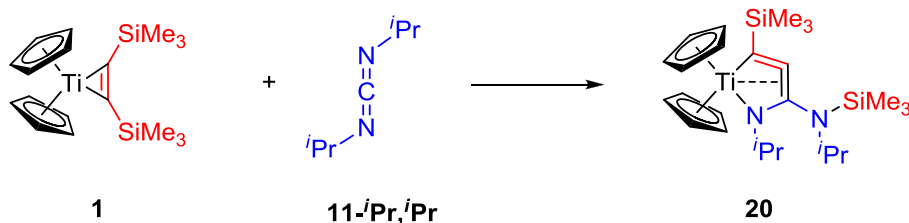
In Zusammenarbeit mit Jemmis, Schulz und Mitarbeitern wurden weiterführende Untersuchungen zur Reaktion verschieden disubstituierter Carbodiimide mit Metallocenverbindungen durchgeführt. Die Reaktion der Zirkonacyclopropene Cp₂Zr(L)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**2-L**, L = thf, py) mit den Carbodiimiden **11-R,R'** (R = R' = Cy, ⁱPr, ^pTol) führt zu den Heterozirkonacycloallenen **19-R,R'** (Gleichung 13). Die fünfgliedrigen Systeme weisen eine gespannte Alleneinheit mit zwei C=C-Doppelbindungen auf, die über ein Stickstoffatom an das Metallzentrum gebunden ist. Außerdem ist eine zusätzliche Koordination des Zirkonocenfragments mit dem gegenüberliegenden π-System wie bei deren Kohlenstoffanaloga denkbar.^{31, 32} In dieser Reaktion inseriert eine C=N-Einheit des Carbodiimids in die Zr-C-Bindung des Metallacyclopropens, wobei eine SiMe₃-Gruppe des Bis(trimethylsilyl)acetylens zum Stickstoffatom der terminalen C=N-Einheit wandert. NMR-

spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung zeigen, dass diese Insertion in kurzer Zeit quantitativ verläuft und sich kaum Nebenprodukte bilden.



Gleichung 13

Im Gegensatz zu den meisten in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, die bei Raumtemperatur nur je ein Signal in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren für beide Cyclopentadienylliganden zeigen, werden in den Verbindungen **19-R,R'** je zwei beobachtet. Dies liegt entweder an der unsymmetrischen Koordination des Metallzentrums oder einer gehinderten Beweglichkeit der Liganden. Im Vergleich mit den Kohlenstoffanaloga des Typs **C3** von Erker und Suzuki et al. (Abbildung 3 im Abschnitt 2.1.1) liegen die ^{13}C -Resonanzen der aus dem Bis(trimethylsilyl)acetylen-Fragment gebildeten Kohlenstoffatome der Alleneinheit (C1 und C2) in einem ähnlichen Bereich (z.B. in **19-Cy,Cy**: $\delta_{\text{C}} = 109.4$ (C1), 134.8 (C2) ppm).^{31, 32} Das dritte Kohlenstoffatom aus dem Carbodiimid ist aufgrund der Bindung zu den zwei Stickstoffatomen tieffeldverschoben ($\delta_{\text{C}} = 112.4$ ppm in **19-Cy,Cy**).



Gleichung 14

Wird die im Abschnitt 2.2.2 beschriebene Reaktion des Titanocenkomplexes **1** mit dem Carbodiimid **11-ⁱPr,ⁱPr** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, bildet sich der zu **19-R,R'** analoge Fünfring **20** durch Insertion in die Ti-C-Bindung (Gleichung 14). Bei Raumtemperatur kommt es hingegen zu einer Kopplung von zwei Carbodiimidmolekülen zum Diamidliganden in **13-ⁱPr,ⁱPr** (siehe Gleichung 8 im Abschnitt 2.2.2). Im Vergleich zu **19-R,R'** ist das ^{13}C -Signal des mittleren Kohlenstoffatoms der Alleneinheit in **20** tieffeldverschoben ($\delta_{\text{C}} = 145.9$ ppm in

20), was möglicherweise an einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Titanzentrum liegt. Die Signale der beiden äußeren Kohlenstoffatome werden bei 110.6 und 117.9 ppm detektiert.

Einkristalle der Komplexe **19-Cy,Cy**, **19-^pTol,^pTol** und **20** wurden mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Die wichtigen Bindungsparameter der beiden Zirkonocenverbindungen sind vergleichbar, sodass sie im Folgenden nur am Beispiel von **19-^pTol,^pTol** diskutiert werden. In Abbildung 27 ist die Molekülstruktur sowie ein Ausschnitt der Ringebene und deren Substituenten gezeigt. Die Zr1-N1-Bindungslänge beträgt 2.166(1) Å. Das Allensystem ist unsymmetrisch mit einem zunehmenden Zr-C-Abstand von Zr1-C1 (2.317(2) Å) über Zr1-C2 (2.335(2) Å) bis hin zu Zr1-C3 (2.535(2) Å) an das Zirkonium gebunden.

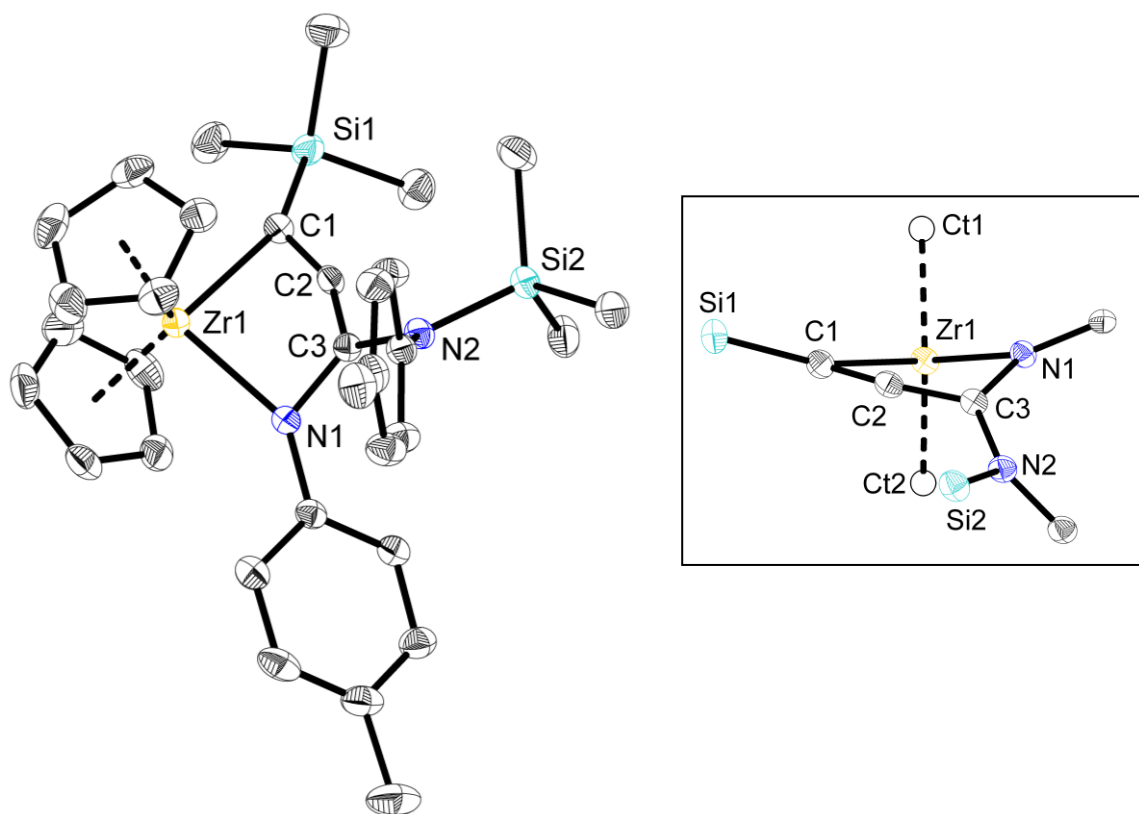
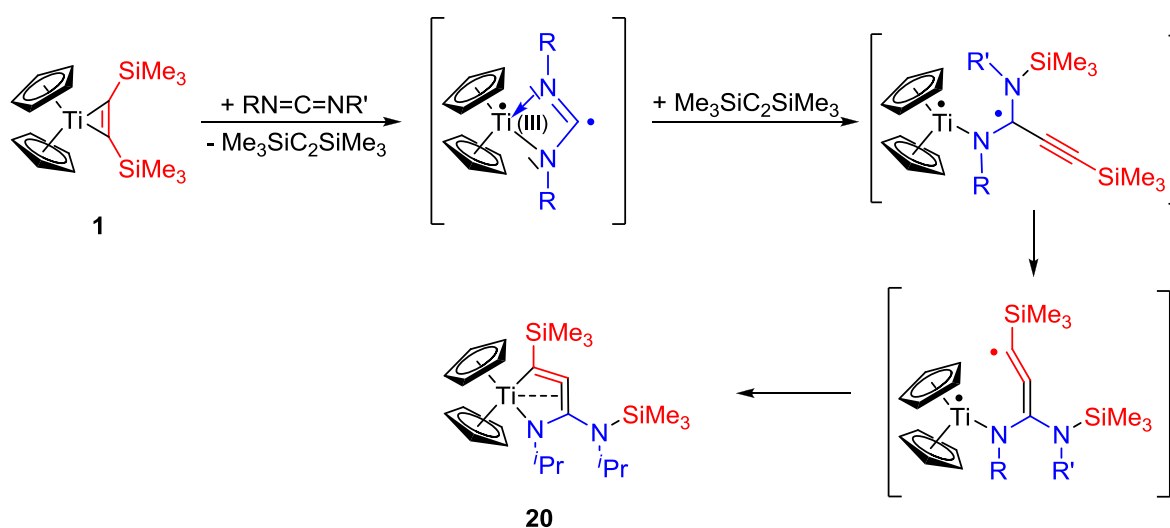


Abbildung 27: Molekülstruktur von **19-^pTol,^pTol** im Kristall und einem Ausschnitt aus der Ebene des Metallacyclus (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Der Metallacyclus nimmt eine gefaltete Struktur ein, in der das Stickstoffatom aus der Ebene herausragt (Zr1-N1-C3-C2 $-36.7(2)^\circ$), während die von Zr1, C1, C2 und C3 aufgespannte Ebene annähernd planar ist (Zr1-C1-C2-C3 $-2.3(4)^\circ$). Die C1-C2-Bindungslänge von 1.290(3) Å liegt im Bereich einer typischen Doppelbindung in Allensystemen, wobei der C2-C3-Abstand mit 1.380(3) Å deutlich aufgeweitet wird, aber dennoch Doppelbindungscharakter besitzt.³⁷ Die N1-C3-Bindung von 1.364(2) Å kann als

Einfachbindung betrachtet werden. Die Alleneinheit ist nicht linear (C1-C2-C3 154.9(2)°) und der C1-Zr1-N1-Winkel beträgt 91.92(6)°. Die Bindungsparameter in **20** sind vergleichbar zu **19-R,R'**, weisen aber aufgrund der geringeren Größe des Titans kürzere M-C bzw. M-N-Bindungen auf. Dadurch werden kleine Abweichungen im Ringsystem beobachtet (C2-C3 1.408(3), N1-C3 1.328(3) Å).

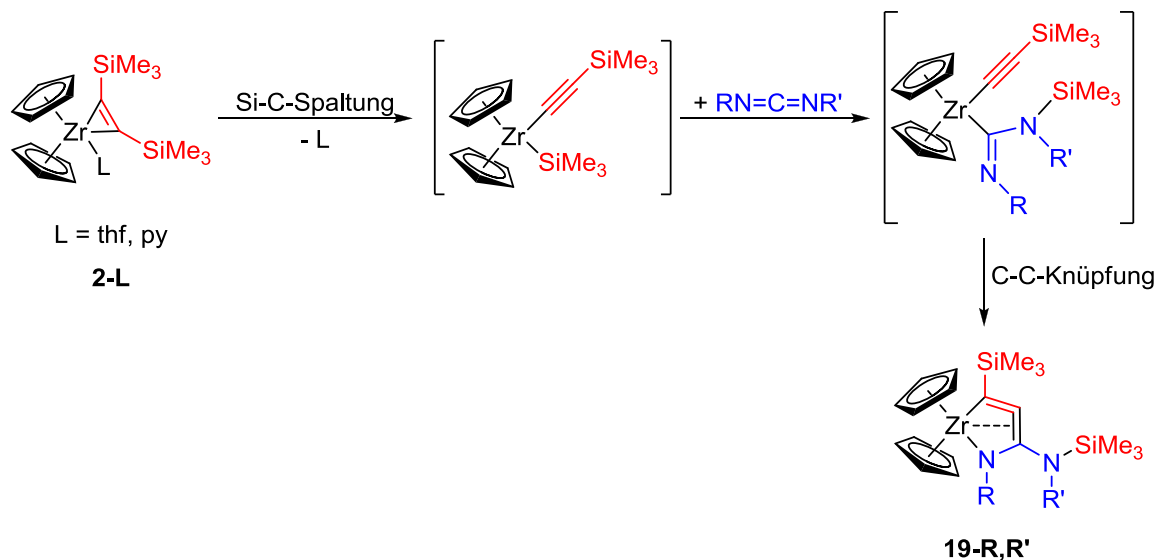
In Anlehnung an bisherige Erkenntnisse der unterschiedlichen Reaktionsweisen für die Titan- und Zirkoniumkomplexe, sind verschiedene Mechanismen der Bildung von **19-R,R'** und **20** denkbar. Das Titanacyclopropen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) bildet im Gegensatz zu $\text{Cp}_2\text{Zr(L)}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-L**) leichter unter Alkineliminierung das $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment.^{10b} Dieses kann das Carbodiimid **11-R,R'** zu einer diradikalischen Ti(III)-Spezies reduzieren, die bereits im Abschnitt 2.2.2 diskutiert wurde (Schema 5). Eine anschließende Spaltung der Si-C-Bindung im freien Bis(trimethylsilyl)acetylen durch das Diradikal führt unter Umlagerung und Rekombination zum Metallacyclus **20**. Der Schlüsselschritt der Insertion eines Carbens in eine Si-C-Bindung wurde bereits in der Literatur beschrieben.⁹³ Damit zeigt sich neben Komplexierung, Dimerisierung und Substitution eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung des viergliedrigen Metallacycloallens durch Insertion in eine Si-C-Bindung.



Schema 5: Möglicher Mechanismus der Bildung des Titanacycloallens **20**.

Für die Zirkonocenverbindung $\text{Cp}_2\text{Zr(L)}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-L**) ist eher anzunehmen, dass unter Eliminierung des stabilisierenden Liganden eine Si-C-Bindungsspaltung zu einem Silyl-Alkynyl-Komplex stattfindet, was bereits sowohl für Nickel- und Platin-, als auch für Hafniumkomplexe beschrieben wurde (Schema 6).⁹⁴ Anschließend kann eine Insertion des Carbodiimids in die Zr-Si-Bindung mit anschließender C-C-Knüpfung zu den Heterometallacycloallenen **19-R,R'** erfolgen. Diese ist vergleichbar mit der Alkenyl-Alkynyl-

Kupplung, die auf Seite 10 für die fünfgliedrigen „All-C“-Metallacycloallene beschrieben wurde.³¹



Schema 6: Möglicher Mechanismus der Bildung der Zirkonacycloallene **19-R,R'**.

In Zusammenarbeit mit Jemmis und Schulz wurden theoretische Berechnungen der Verbindungen **19-Cy,Cy** und **19-^pTol,^pTol** durchgeführt, die für beide Komplexe ähnliche Ergebnisse zeigen, sodass sie im Folgenden am Beispiel von **19-Cy,Cy** diskutiert werden. Die Bindungsparameter der berechneten thermodynamisch stabilsten Struktur von **19-Cy,Cy** stimmen gut mit den aus der Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmten Werten überein. Die Analyse der Molekülorbitale ist in Abbildung 28 gezeigt. Das isolierte Cp₂Zr-Fragment liegt in der formalen Oxidationsstufe +II vor und besitzt zwei Valenzelektronen. Das HOMO des Komplexes **19-Cy,Cy** zeigt eine Wechselwirkung der Elektronen des Metalls zum freien unbesetzten Ligandorbital, womit Zirkonium die formale Oxidationsstufe von +IV einnimmt. Die senkrecht zueinander stehenden Orbitale an C2 und C3 führen zu einer schwächeren π -Bindung, was den größeren Abstand von 1.380(3) Å im Vergleich zu C1-C2 (1.290(3) Å) erklärt. Die Wibergbindungsindizes von C1-C2 (2.041) und C2-C3 (1.287) stehen im Einklang mit diesem Befund. Die Substituenten SiMe₃ (R) und Cy (R') an C1 und N1 sind so verdreht, dass eine optimale Überlappung von C1 bzw. N1 mit den Metallorbitalen stattfinden kann. Es erfolgt eine effektive Wechselwirkung des Zirkonocenfragments mit C1 und C2 (HOMO und HOMO-14), was auch in den NBO-Analysen verdeutlicht wird, die auf eine Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung zwischen Zr1, C1 und C2 hinweisen. Die im Vergleich dazu schwächere Zr1-C3-Bindung liegt indirekt an der stärkeren Interaktion von C3 mit N2. Im HOMO-2 ist die π -Bindung zwischen C1 und C2 gezeigt, die keine

Wechselwirkung mit einem Orbital des Zirkoniums zeigt. Das HOMO-1 ist das p-Orbital von N1, in dem das freie Elektronenpaar lokalisiert ist.

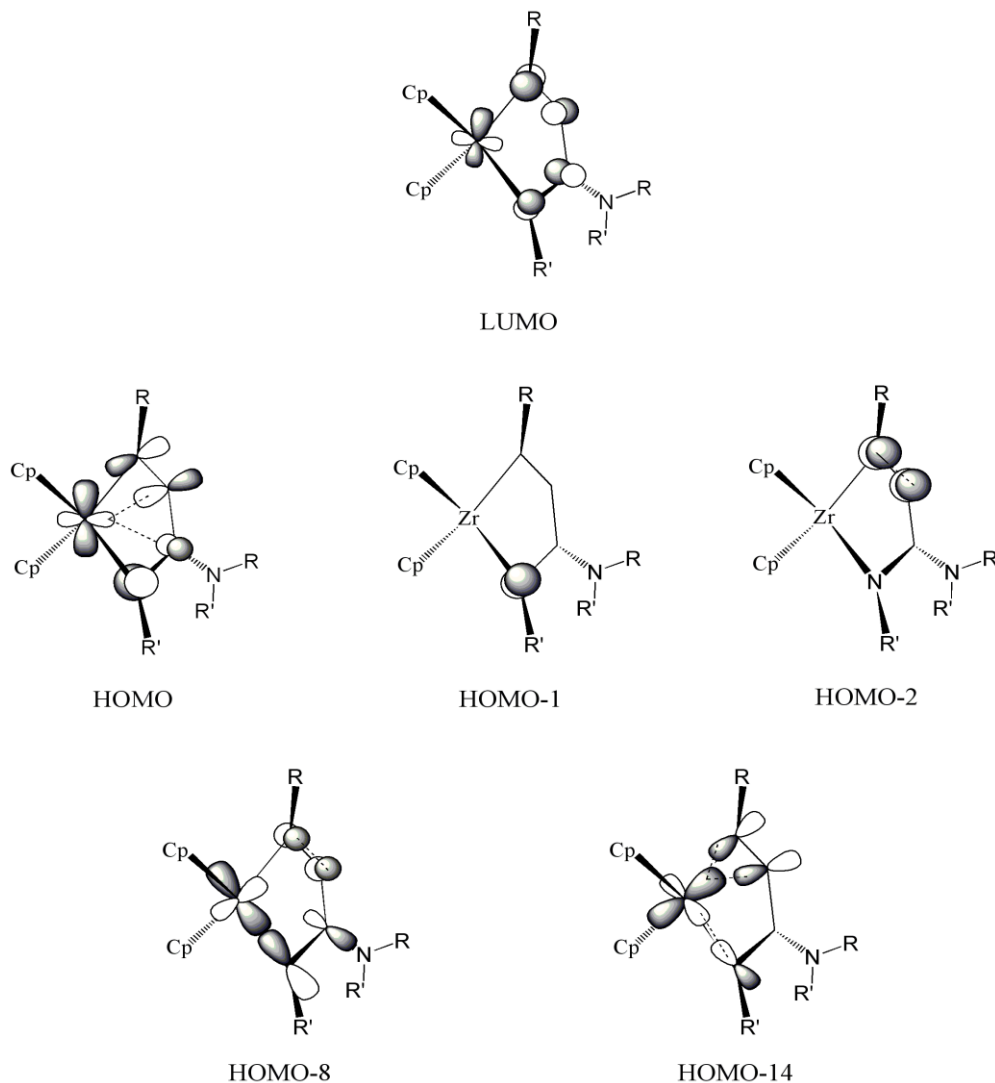


Abbildung 28: Wichtige Molekülorbitale der Verbindung **19-Cy,Cy** (hier: $R = \text{SiMe}_3$, $R' = \text{Cy}$).

Die theoretisch berechnete planare Struktur des Metallacyclus besitzt zwischen dem HOMO und dem LUMO von **19-Cy,Cy** einen sehr kleinen Energieunterschied von 0.04 eV. Durch eine Verzerrung des Fünfrings steigt die Energie des LUMOs deutlich an, was zu einer Stabilisierung des Systems führt ($\Delta E = 2.5$ eV). Die Energiebarriere zwischen der gefalteten Struktur und dem planaren System als Übergangszustand liegt bei $18.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aufgrund der Berechnungen in Zusammenhang mit den NICS-Werten des isolierten Liganden im Vergleich zu **19-Cy,Cy** wird der Komplex am besten als Metallacycloallen mit zwei σ -Bindungen beschrieben (Abbildung 29). Die mesomere Grenzformel eines Bis- π -Komplexes spielt nur eine untergeordnete Rolle in der Bindungsbeschreibung.

Die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-py**) mit dem unsymmetrisch substituierten Carbodiimid **11-^tBu,Et** führt zu einer Verbindung, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnte. Aus den NMR- und Massenspektren gibt es Hinweise auf eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(^t\text{BuNCNEt})_2$, in der interessanterweise zwei Moleküle des Carbodiimids vorliegen. Wahrscheinlich kommt es ebenfalls zu einer Insertion in die M-C-Bindung des Metallacyclopropens **2-py**. In der Reaktion des trimethylsilylsubstituierten Carbodiimids **11-SiMe₃,SiMe₃** mit **2-L** (L = thf, py) konnte hingegen keine Verbindung isoliert und damit keine Aussage über das Reaktionsverhalten getroffen werden. Entsprechend der Beobachtungen mit dem Titanocenkomplex **1** ist eine N=C-Spaltung und Bildung mehrerer Produkte denkbar.

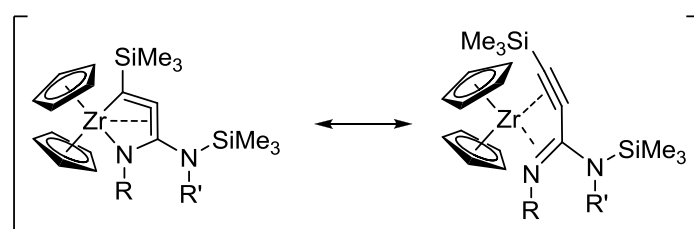


Abbildung 29: Mögliche mesomere Grenzformeln von **19-R,R'**.

In den Kapiteln 2.2.2 und 2.2.3 wurden die Umsetzungen verschiedener Carbodiimide mit den Metallocenverbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{L})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-L**, L = thf, py) untersucht. Dabei zeigten sich abhängig vom Metall und den Substituenten am Substrat unterschiedliche Reaktionsweisen. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengefasst, wobei sich zwei prinzipielle Gruppen unterscheiden lassen.

1. Die Carbodiimide **11-^tBu,^tBu** und **11-SiMe₃,SiMe₃** neigen demnach zu einer C=N-Spaltung aufgrund des ausgeprägten tautomeren Gleichgewichts zum entsprechenden Cyanamid $\text{R}_2\text{N-CN}$ bzw. einer generell erhöhten Labilität der C=N-Bindung. Daher bilden sich in den Reaktionen mit **1** und **2-L** die Titankomplexe **15** und **16** sowie die Zirkoniumverbindungen **17** und **18**.
2. Zusätzlich zur C=N-Spaltung von **11-SiMe₃,SiMe₃** erfolgt eine Stabilisierung eines viergliedrigen Metallacyclus durch Substitution des mittleren Kohlenstoffatoms mit einer $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Gruppe (**15**).
3. Die Carbodiimide **11-Cy,Cy**, **11-^tBu,Et**, **11-ⁱPr,ⁱPr** und **11-^pTol,^pTol** bevorzugen die Bildung eines viergliedrigen Heterometallacyclus, der jedoch nicht isoliert werden konnte. Es kann eine Stabilisierung durch Dimerisierung über eine zentrale C-C-Bindung

zu einem dinuklearen Komplex mit entweder zwei Vier- (Diamid, **13-R,R'**) oder zwei Fünfringen (Diamidinat, **14**) erfolgen.

4. Außerdem ist es möglich, das Heterometallacycloallen mit einem weiteren [Cp₂Ti]-Fragment abzufangen und damit einen carbenähnlichen Komplex zu isolieren (Komplexierung, **12**).
5. Abschließend wurde eine Insertion des Carbodiimids in das Metallacyclopropen von **1** und **2-L** beobachtet, die zu der Bildung eines ungewöhnlichen fünfgliedrigen Heterometallacycloallens (**19-R,R'** und **20**) führt, was wahrscheinlich auch mit **11-^tBu,Et** stattfindet. Diese Reaktionsmöglichkeit wird von den Zirkoniumverbindungen bevorzugt, konnte jedoch auch in einem Titankomplex nachgewiesen werden.

Tabelle 8: Mögliche Reaktionsweisen der Carbodiimide **11-R,R'** mit **1** bzw. **2-L**.

Substrat	Komplex	
11-R,R'	Cp₂Ti(η^2-Me₃SiC₂SiMe₃) (1)	Cp₂Zr(L)(η^2-Me₃SiC₂SiMe₃) (2-L)
11-Cy,Cy	Dimerisierung (Vierring: 13-Cy,Cy) und Komplexierung (12)	Insertion (19-Cy,Cy)
11-^tBu,Et	Dimerisierung (Vierring: 13-^tBu,Et)	nicht eindeutig
11-ⁱPr,ⁱPr	Dimerisierung (Vierring: 13-ⁱPr,ⁱPr) und Insertion (20)	Insertion (19-ⁱPr,ⁱPr)
11-^pTol,^pTol	Dimerisierung (Fünfring: 14)	Insertion (19-^pTol,^pTol)
11-^tBu,^tBu	C=N-Spaltung (16)	C=N-Spaltung (17 und 18)
11-SiMe₃,SiMe₃	Substitution (15) und C=N-Spaltung (16)	nicht eindeutig

2.3 Komplexe der Schwefeldiimide

2.3.1 Kenntnisstand

Wie bereits im vorigen Abschnitt festgestellt werden konnte, ermöglicht der Austausch der Kohlenstoffatome in den Metallacyclen oftmals eine Verkleinerung der Ringspannung. Durch Einführung verschiedener Heteroatome können sich die Bindungsverhältnisse aufgrund der unterschiedlichen Größe der Elemente im Ringsystem deutlich verändern. Da es bisher weder gelang mit Allenen noch mit Carbodiimiden ein viergliedriges hochgespanntes (Hetero-)Metallacycloallen zu isolieren, bestand die Frage, ob durch Austausch des mittleren Kohlenstoffatoms mit dem deutlich größeren Schwefelatom eine Stabilisierung erreicht werden kann. Diese Schwefelanaloga des Typs **O** bestehen formal aus einem Metallzentrum und einem Schwefeldiimid, das entweder über zwei σ -Bindungen an das Metall gebunden ist oder nur mit den beiden freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome koordiniert (Abbildung 30).

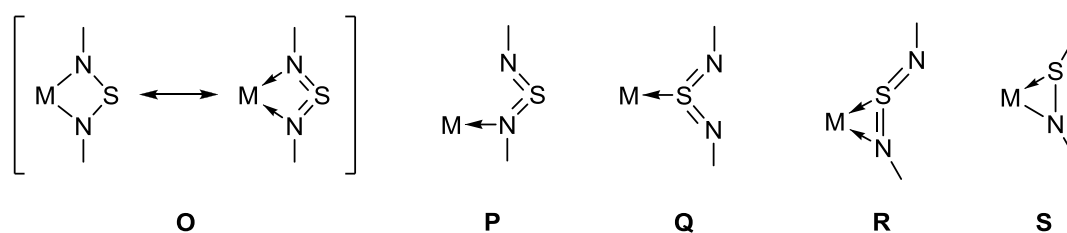


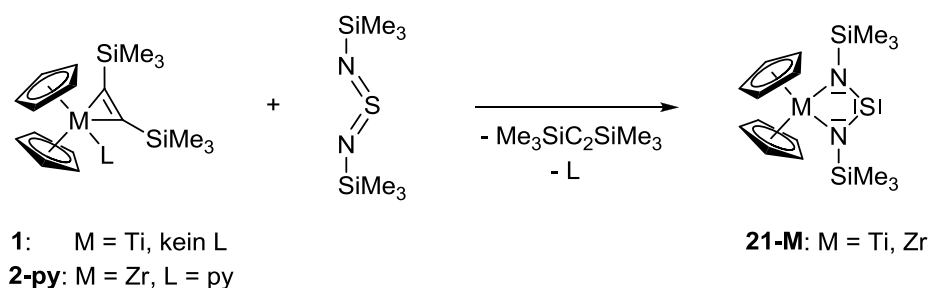
Abbildung 30: Koordinationsmöglichkeiten der Schwefeldiimide und Sulfenamide.

Welche der beiden mesomeren Grenzformeln die Bindungssituation besser beschreibt, hängt vom Metallzentrum und den Substituenten am Substrat ab. Die Bindungslängen und -winkel im Metallacyclus geben unter anderem einen Hinweis auf die Koordinationsart. Im Vergleich zum freien Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (N-S 1.520 Å, N-S-N 117.8°)⁹⁵ liegen im $(\text{CO})_8\text{Mn}_2(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3)$, in dem eines der beiden Manganzentren an die beiden Stickstoffatome des Schwefeldiimids gebunden ist, deutlich längere N-S-Bindungen (durchschn. 1.597 Å) und ein kleinerer N-S-N-Winkel (94.0°) vor.⁹⁶ Ähnliche Strukturparameter finden sich in $(\text{CO})_4\text{W}(\eta^2\text{-}^t\text{BuNSN}^t\text{Bu})$ (N-S 1.585 Å, N-S-N 93.4°).⁹⁷ Im Vergleich dazu weist der Zinnkomplex $\text{Cl}_4\text{Sn}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3)$ kürzere N-S-Bindungen von 1.537 Å und einen N-S-N-Winkel von 103.7° auf.⁹⁸ Damit ist davon auszugehen, dass der Ligand im Zinnkomplex schwächer an das Metallzentrum gebunden ist, während in dem Wolfram- und dem Mangankomplex die Bindungssituation besser durch einen Metallacyclus beschrieben wird.

In den Komplexen der Schwefeldiimide können darüber hinaus weitere Koordinationsmöglichkeiten auftreten. Die η^1 -Koordination an ein Stickstoffatom (**P**) wurde in Chrom-⁹⁹ und Platinkomplexen¹⁰⁰ beobachtet (Abbildung 30). Schwefel ist im Vergleich mit seinen benachbarten Stickstoffatomen ein deutlich schlechterer Elektronendonator, weshalb kaum Beispiele einer Koordination eines Carbodiimids allein über das Schwefelatom bekannt sind.¹⁰¹ Eine Bindungssituation wie in Typ **Q** wird aufgrund NMR-spektroskopischer Ergebnisse angenommen, wurde jedoch nicht durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse belegt. Darüber hinaus ist die Bildung eines dreigliedrigen Rings aus M-S-N möglich (**R**), was jedoch ebenfalls nur selten beobachtet wird.¹⁰² Diese schwächere Koordination des Schwefels im Vergleich zum Stickstoff wird an den Komplexen der Sulfenamide RNSR' des Typs **S** deutlich (Abbildung 30). Wilkinson und Hursthouse et al. beschrieben eine Reihe von Titan-, Zirkonium-, Molybdän- und Wolframkomplexen mit η^2 -Sulfenamidliganden, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurden.¹² In $\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{Zr}(\eta^2\text{-PhSN}^t\text{Bu})$ liegt eine Zr-N-Einfachbindung vor (Zr-N 2.137(8) Å), wohingegen der Zr-S-Abstand mit 2.681(4) Å nur auf eine schwache Wechselwirkung hindeutet. Die kurze N-S-Bindung von 1.658(7) Å besitzt gleichzeitig leichten Doppelbindungscharakter. Insgesamt ist damit davon auszugehen, dass Schwefeldiimide bevorzugt über beide Stickstoffatome an die Metallocenfragmente der 4. Gruppe koordinieren, sodass die Bildung eines Vierrings möglich ist.

2.3.2 Viergliedrige Metallacyklen der Schwefeldiimide

In Zusammenarbeit mit Schulz, Jemmis und Mitarbeitern wurden Reaktionen von $[\text{Cp}_2\text{M}]$ -Fragmenten (M = Ti, Zr) mit Schwefeldiimiden untersucht. In der Umsetzung des Titanocenkomplexes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) mit 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid¹⁰³ entsteht ein dunkel-violettes Öl, aus dem durch Sublimation violette Kristalle von **21-Ti** mit metallischem Glanz erhalten werden konnten (Gleichung 15).



Gleichung 15

Der analoge Zirkoniumkomplex **21-Zr** bildet sich durch Alkinaustausch von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-py**). Im Gegensatz zu den Carbodiimidkomplexen aus Abschnitt 2.2 wird

in **21-M** keine zusätzliche Substitution zur Stabilisierung des Metallacyclus benötigt. Die Verbindungen sind darüber hinaus diamagnetisch und zeigen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur nur je zwei Singulets, die den Cyclopentadienylliganden und den Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden können. Komplex **21-Ti** kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit, deren wichtige Bindungsparameter sehr ähnlich sind, sodass nur eines in Abbildung 31 gezeigt ist. Das Schwefelatom ist fehlgeordnet und nur in einer Position abgebildet. Das Titanatom besitzt eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie (N1-Ti2-N2 $74.7(1)^\circ$). Die Ti-N-Bindungen liegen mit durchschnittlich $2.061(2)$ Å im Bereich einer Einfachbindung⁷⁹ und sind kürzer als in den Carbodiimidkomplexen aus Abschnitt 2.2.2, in denen eines der beiden Stickstoffatome nur mit dem freien Elektronenpaar an das Ti(III)-Zentrum koordiniert. Im Vergleich zu dem sauerstoffverbrückten dinuklearen Titankomplex $\mu\text{-O}\{\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{tBu-N}=\text{S}(\text{Ph})=\text{N}'\text{tBu})\}_2$ (Ti-N 2.009 Å)¹⁰⁴ sind die Ti-N-Bindungen in **21-Ti** geringfügig aufgeweitet.

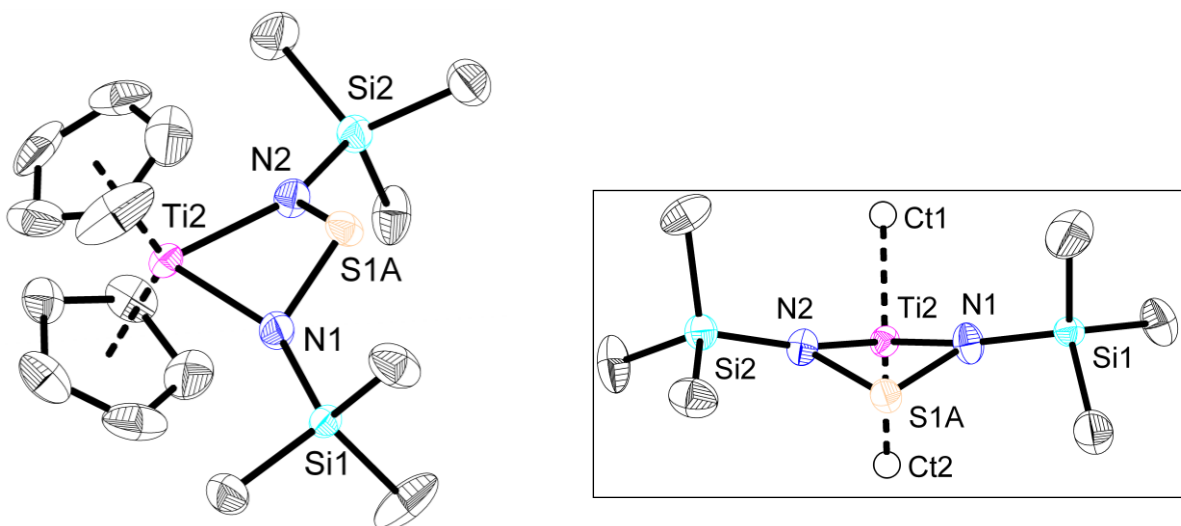
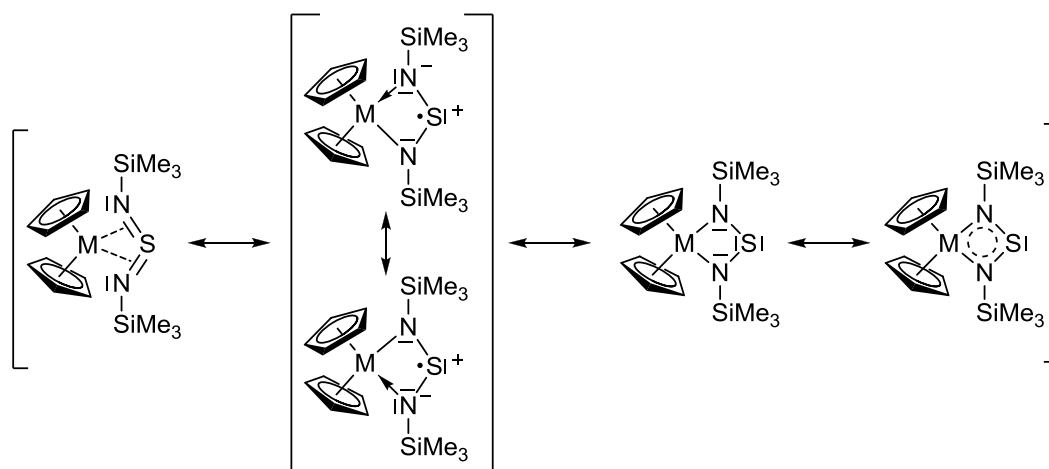


Abbildung 31: Molekülstruktur von **21-Ti** im Kristall und einem Ausschnitt aus der Ebene des Metallacyclus (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome und des zweiten Moleküls der asymmetrischen Einheit wurde verzichtet.

Durch Koordination des freien Liganden (S1-N1 $1.523(1)$, S1-N2 $1.516(1)$ Å)⁹⁵ an das Metallzentrum werden die N-S-Bindungen aufgeweitet und liegen mit durchschnittlich 1.742 Å im Bereich von N-S-Einfachbindungen.³⁷ Interessanterweise ist der Metallacyclus in **21-Ti** gefaltet (Ti2-N1-Si1A-N2 29.5°), was im Gegensatz zu den bereits bekannten elektronenreicheren M-N-S-N-Komplexen ($\text{M} = \text{W}, \text{Mn}, \text{Sn}$) steht, die eine planare Struktur aufweisen.⁹⁶⁻⁹⁸ Auch im ungebundenen Schwefeldiimid liegen alle Atome der Einheit Si-N-S-N-Si in einer Ebene.

Die Bildung der Komplexe **21-M** geht wahrscheinlich von einem $[\text{Cp}_2\text{M}]$ -Fragment aus, das aufgrund der niedrigen Oxidationszahl des Metallzentrums von +II stark reduzierend wirkt. Es kann daher schrittweise eine Reduktion des Liganden von einem Bis- π -Komplex, über eine radikalische Spezies mit einem M(III)-Zentrum, bis zum Metallacyclus mit zwei σ -Bindungen und dem Metall in der Oxidationsstufe +IV stattfinden (Schema 7). Darüber hinaus ermöglichen die freien Elektronenpaare am Schwefel und Stickstoff sowie die d-Orbitale des Metalls eine Elektronendelokalisierung zum aromatischen System. Da die Verbindungen diamagnetisch sind, spielt die radikalische Resonanzstruktur nur eine untergeordnete Rolle in der Bindungsbeschreibung.



Schema 7: Mögliche Resonanzstrukturen der Verbindung **21-M**.

Die Bindungsparameter der berechneten thermodynamisch stabilsten Form von **21-Ti** zeigen ähnliche Werte wie die der Röntgenkristallstrukturanalyse. Der Metallacyclus nimmt eine gefaltete schmetterlingsartige Struktur ein ($\text{Ti2-N2-S1-N1 } 30.0^\circ$) und die Ti-N-Bindungslängen liegen mit 2.048 \AA im Bereich einer typischen Einfachbindung.⁷⁹ Der Ti-S-Abstand (ber.: 2.584) kommt einer σ -Bindung sehr nahe, wie sie zum Beispiel in $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SCH}_3)_2$ gefunden wurde ($d(\text{Ti-S}) = 2.400 \text{ \AA}$).¹⁰⁵

In Abbildung 32 sind ausgewählte Molekülorbitale von **21-Ti** dargestellt. Das HOMO zeigt eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaars im HOMO des $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragments mit dem unbesetzten LUMO des Schwefeldiimidliganden, das zwischen N und S antibindend ist. Dadurch wird die N-S-Bindung aufgeweitet und das Metall befindet sich formal in der Oxidationsstufe +IV. Die gefaltete Struktur führt außerdem zu einem besseren Kontakt der Metallorbitale in der Ebene mit den Stickstofforbitalen außerhalb der Ebene und einer Stabilisierung der antibindenden Anteile der N-S-Bindung durch Abwinkelung der Schwefelorbitale. Die Wibergbindungsindizes der S-N-Bindungen betragen 0.981 . Das

HOMO-5 stellt das freie Elektronenpaar am Schwefelatom dar. Die theoretische planare Struktur von **21-Ti** weist eine sehr kleine HOMO-LUMO-Lücke auf ($\Delta E = 0.14$ eV), die sich im nichtplanaren Komplex deutlich vergrößert ($\Delta E = 1.7$ eV). Die Energiebarriere zwischen der gefalteten Struktur und dem planaren System als Übergangszustand liegt bei $9.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Eine Stabilisierung durch Abweichung von der Planarität wurde bereits in den Heterometallacycloallenen **19-R,R'** und **20** beobachtet (vgl. Abschnitt 2.2.3). In **21-Ti** kann darüber hinaus aufgrund der Abwinkelung eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem zentralen Schwefelatom erfolgen, wodurch die Bindungslänge nah an einer typischen Einfachbindung liegt. Der Wibergbindungsindex der Ti-S-Bindung beträgt 0.458, während die Ti-N-Bindungen einen Wert von durchschnittlich 0.766 aufweisen. Eine Berechnung der NICS-Werte deutet auf das Vorliegen eines aromatischen Systems hin.

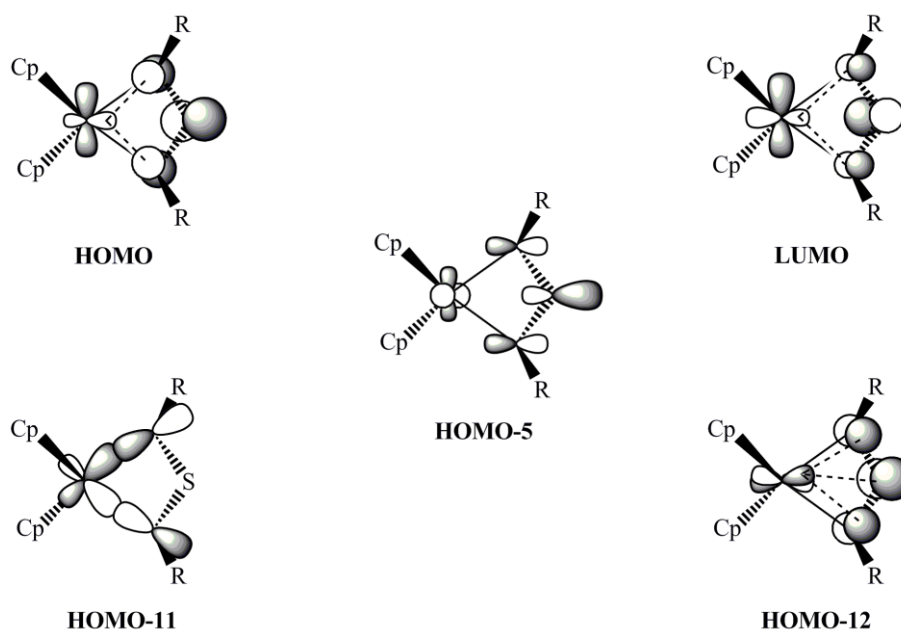
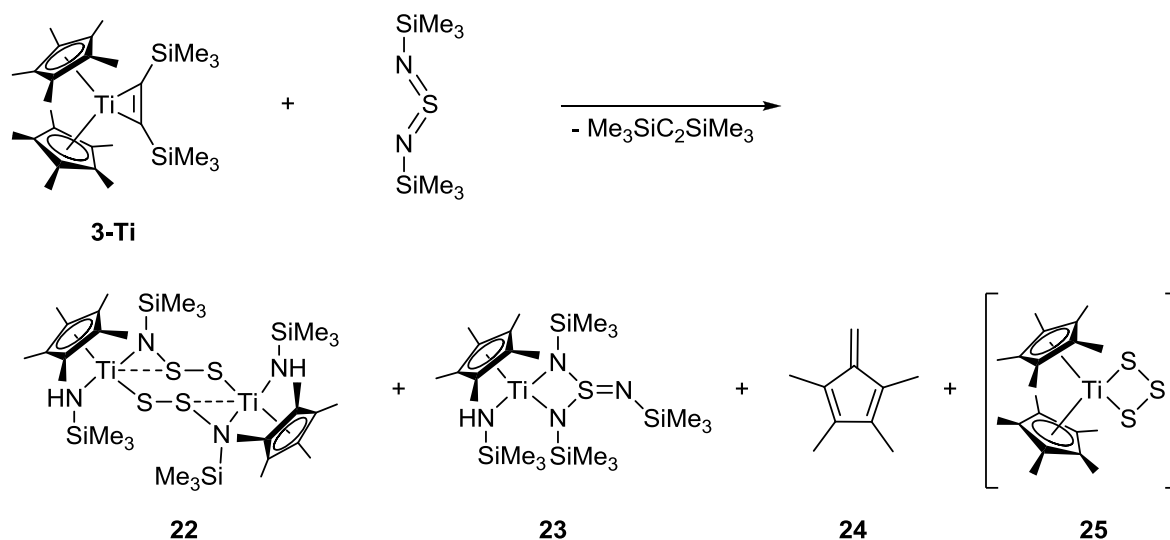


Abbildung 32: Wichtige Molekülorbitale der Verbindung **21-Ti** (hier: $R = \text{SiMe}_3$).

Die Ergebnisse der Analytik und der Berechnungen der Verbindungen **21-M** sprechen für die Bindungsbeschreibung eines viergliedrigen Metallacyclus mit zwei σ -Bindungen zum Metall in der Oxidationsstufe +IV. Außerdem ist eine aromatische Elektronendelokalisierung im Ring denkbar. Die Abwinkelung des Schwefelatoms von der N-Ti-N-Ebene führt zu einer Stabilisierung des Systems und einer verbesserten Wechselwirkung mit dem Metallzentrum. Auch in den rein kohlenstoffhaltigen Metallacycloallenen (**B**, Abbildung 3 im Abschnitt 2.1.1) wird das Vorliegen einer solchen Bindung zum zentralen Kohlenstoffatom als ausschlaggebend für die Realisierbarkeit dieser Verbindungen diskutiert.²³ Durch Substitution mit Heteroatomen können demnach solche Systeme isoliert werden.

2.3.3 Bindungsaktivierungen bei den Reaktionen mit Schwefeldiimiden

In der Reaktion des Decamethyltitanocenkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3-Ti**) mit frisch destilliertem 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid¹⁰³ bildet sich nicht der viergliedrige Komplex analog zu **21-M** (Schema 8). Stattdessen erfolgt eine Aktivierung des Cp^* -Liganden unter C-H-Bindungsspaltung zum 1,2,3,4-Tetramethylfulven¹⁰⁶ (**24**). Die Eliminierung der sonst inerten η^5 -gebundenen Cyclopentadienylliganden wurde bereits in einigen Reaktionen beobachtet, jedoch konnte die gebildete Spezies meist nicht isoliert werden.^{107, 108} Außerdem sind solche Abspaltungen aus Metallocenen in vielen Fällen lichtinduziert. Die von uns untersuchte Umsetzung erfordert zur Vollständigkeit lange Reaktionszeiten bei 50 °C, was jedoch an der höheren Aktivierungsenergie liegt, die für die Eliminierung des Bis(trimethylsilyl)acetylens aus **3-Ti** und die Bildung des reaktiven $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Fragments im Vergleich zu $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ benötigt wird.



Schema 8: Produkte der Reaktion von **3-Ti** mit 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid.

Vitz und Brubaker beobachteten einen photochemisch induzierten Austausch der Cyclopentadienylliganden in den Titanocenkomplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ und $(\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{TiCl}_2$.¹⁰⁹ Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch im eigenen Arbeitskreis bei der Bestrahlung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{OH})_2$ mit sichtbarem Licht, wodurch ein Cp^* -Radikal abgespalten wird, das als Pentamethylcyclopentadienol im Massenspektrum detektiert werden konnte.¹¹⁰

Das gebildete 1,2,3,4-Tetramethylfulven (**24**) kann zusammen mit den anderen flüssigen Bestandteilen *n*-Hexan, Bis(trimethylsilyl)acetylen und nicht umgesetztem 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid durch Destillation von der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Aus dem Rückstand wurde durch fraktionierte Kristallisation die gelbe Verbindung

22 erhalten, bei der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale einer Pentamethylcyclopentadienylgruppe mit zwei unterschiedlichen SiMe_3 -Gruppen und einem Amin ($-\text{RNH}$) detektiert werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Molpeak im Massenspektrum bei $m/z = 844$ deuten auf eine Zusammensetzung von $[\text{Cp}^*(\text{NHSiMe}_3)\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)\text{S}_2]_2$ hin. Hinweise auf die in Schema 8 gezeigte Struktur wurden aus einer Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten und dabei eine Bindungssituation wie in den Sulfenamidkomplexen **S** (Abbildung 30) mit einer leichten Ti-S-Wechselwirkung angenommen.¹¹¹ Nach dem Einengen der Mutterlauge wurde der orangefarbene mononukleare „Halbsandwich“-Komplex **23** isoliert, der einen viergliedrigen Ti-N-S-N-Metallacyclus aufweist. Eine Stabilisierung erfolgt ähnlich zu den Komplexen der Carbodiimide über eine S=N-Doppelbindung mit einer $[\text{N}(\text{SiMe}_3)]$ -Gruppe. Nach Filtration der Verbindungen **22** und **23** fallen geringe Mengen eines vierten Produkts an. Dieser braune Komplex zeigt im Massenspektrum einen Molpeak bei $m/z = 414$ und die typische Fragmentierung für $\text{Cp}^*_2\text{TiS}_3$ (**25**), das bereits von Shaver et al. in schwarzen Kristallen isoliert und charakterisiert wurde.¹¹² Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **25** ist ein Signal der Methylprotonen bei 1.83 ppm zu sehen, was mit dem Literaturwert übereinstimmt. Insgesamt ist zu bemerken, dass alle Verbindungen sehr gut löslich sind und damit nur in sehr geringen Mengen aus dem Produktgemisch isoliert wurden. Die angegebenen Ausbeuten lassen nicht auf das Verhältnis der Produkte schließen und auch aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen sich die Signale der Verbindungen überlagern, ist keine eindeutige Aussage darüber möglich

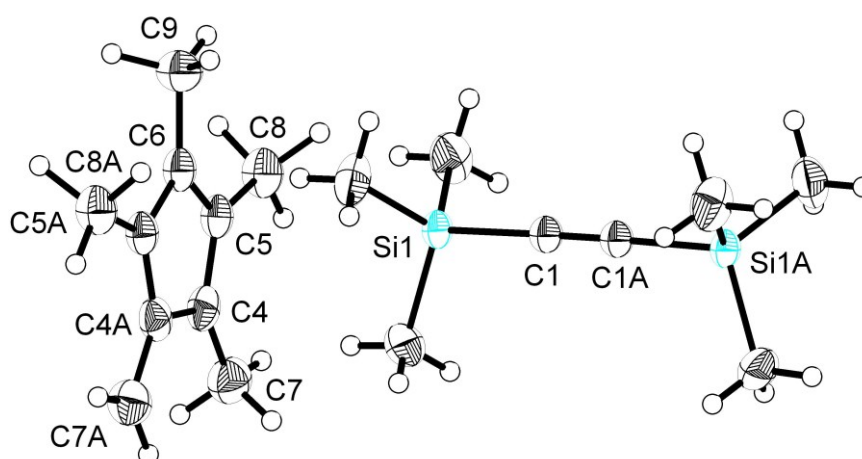


Abbildung 33: Molekülstruktur von **24**, co-kristallisiert mit Bis(trimethylsilyl)acetylen, im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Erstmals ist es gelungen, Einkristalle des Fulvens **24**, co-kristallisiert mit Bis(trimethylsilyl)acetylen, bei -78 °C zu isolieren und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse

zu charakterisieren (Abbildung 33). Insbesondere aufgrund der guten Löslichkeit führt ein Erwärmen der Lösung über $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur sofortigen Auflösung der Kristalle. Bolte et al. beschrieben die Struktur eines Bis(trimethylsilyl)acetylen-Benzen-Addukts, in dem ein Kontakt der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Alkins mit den aromatischen Wasserstoffatomen existiert.¹¹³

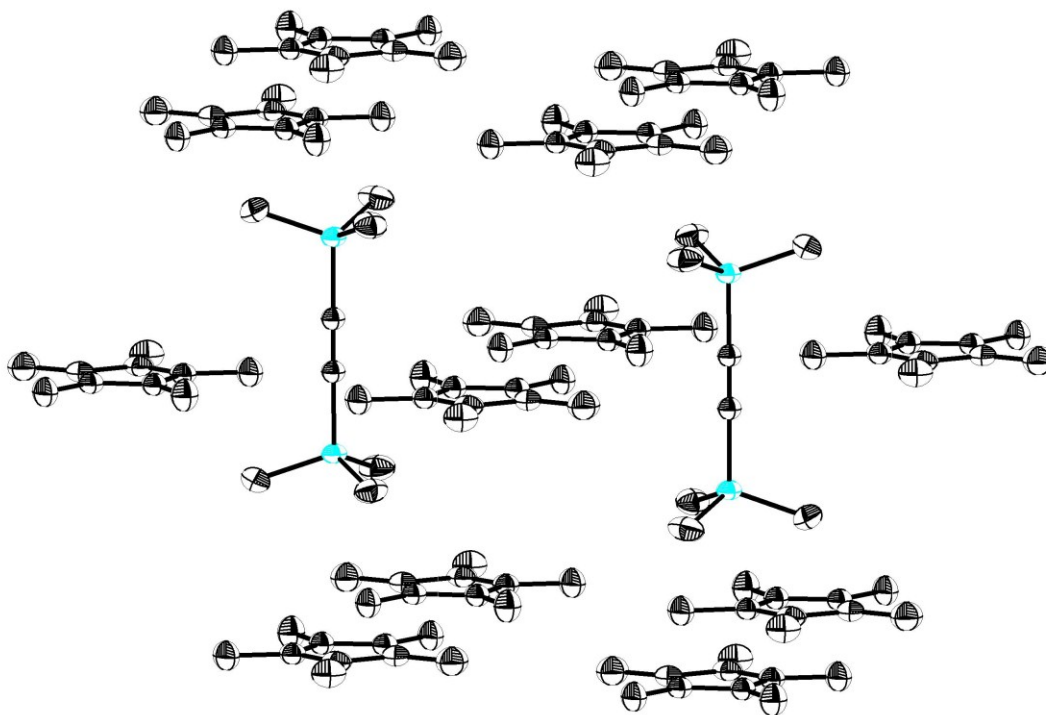


Abbildung 34: Darstellung der Kristallpackung von **24**, co-kristallisiert mit Bis(trimethylsilyl)acetylen.

In **24** hingegen liegt die Dreifachbindung zwischen den Methyl- bzw. Methylengruppen, sodass hier eine Wechselwirkung der beiden Moleküle untereinander praktisch ausgeschlossen werden kann (Abbildung 34). Darüber hinaus sind die Bindungslängen und -winkel des Alkins in **24** im Vergleich zum freien Bis(trimethylsilyl)acetylen nicht signifikant unterschiedlich.¹¹⁴

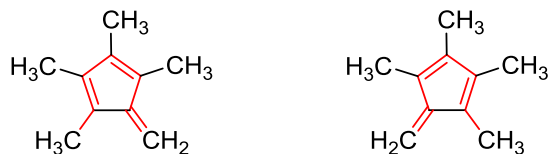


Abbildung 35: Strukturbeschreibung der beiden sich überlagernden Moleküle von **24**. Die Bindungen, die zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegen, sind rot markiert.

Wie in Abbildung 35 gezeigt, überlagern sich im Kristall von **24** zwei Orientierungen der Moleküle ($\text{C7: } 0.5\text{ CH}_2, 0.5\text{ CH}_3$). Dadurch liegen die rot markierten Bindungen ($\text{C4-C7 } 1.413(3)$, $\text{C4-C5 } 1.395(3)$, $\text{C5-C6 } 1.420(2)$) zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung, wobei nur C4-C4A mit $1.483(3)\text{ \AA}$ eindeutig einer C-C-Einfachbindung

zugeordnet werden kann.³⁷ Alle weiteren Bindungslängen und -winkel zeigen die Erwartungswerte für Cyclopentadiene. In der Literatur wurden einige Verbindungen mit einer Fulveneinheit beschrieben, wie zum Beispiel 1,2,3,4,6-Pentaphenylfulven.¹¹⁵

Einkristalle des „Halbsandwich“-Komplexes **23** bildeten sich aus der Reaktionsmischung in *n*-Hexan bei -78 °C (Abbildung 36). Das Titanzentrum wird von einem Cp*-Liganden und einer Trimethylsilylamingruppe koordiniert und ist Teil eines planaren viergliedrigen Rings (N1-Ti1-N3-S1 4.7°). Das mittlere Schwefelatom des Metallacyclus trägt zusätzlich über eine N=S-Doppelbindung von 1.530(2) Å eine Trimethylsilylimidgruppe. Die gleich langen Ti-N-Abstände (durchschn. 1.938(2) Å) und die beiden S-N-Bindungen im Ringsystem (1.698(2), 1.708(2) Å) liegen im Bereich von typischen Einfachbindungen.^{37, 79} Der Ti-S-Abstand von 2.6761(5) Å ist länger als in dem berechneten abgewinkelten Titanacyclus **21-Ti**, womit man davon ausgehen kann, dass in **23** keine Ti-S-Bindung vorliegt.

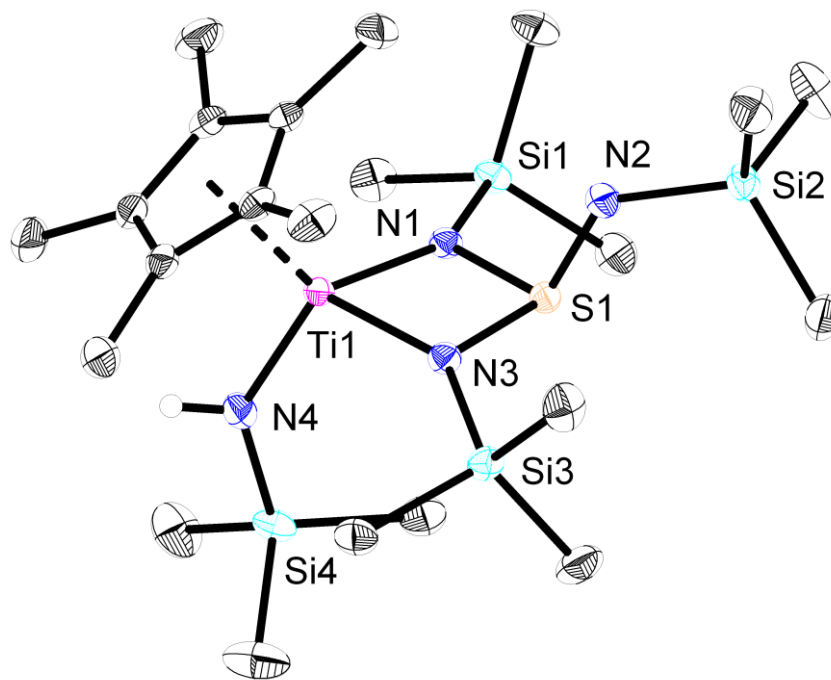


Abbildung 36: Molekülstruktur von **23** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurde verzichtet.

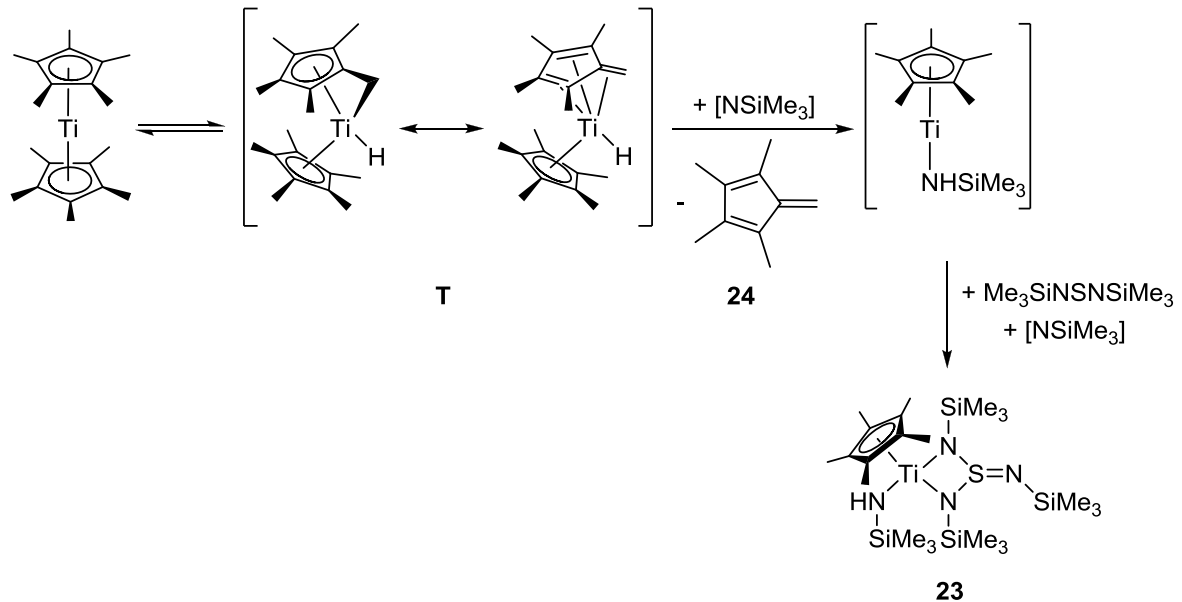
Das Schwefelatom nimmt eine verzerrt tetraedrische Anordnung ein (N1-S1-N3 92.21(7)°, N1-S1-N2 108.54(8)° und N2-S1-N3 110.23(8)°). Im ungebundenen Liganden, S(NSiMe₃)₃, besitzt Schwefel eine trigonal planare Umgebung und weist eine S-N-Bindungslänge von 1.504(3) Å und eine Si-N-Bindungslänge von 1.757(4) Å auf.¹¹⁶ Im Vergleich dazu ist die S1-N2-Bindung in **23** nur geringfügig aufgeweitet und die N2-Si2-Bindung ein wenig verkürzt

(1.710(2) Å). Die strukturellen Änderungen im Liganden aufgrund der Koordination sprechen für das Vorliegen eines σ -gebundenen Metallacyclus mit einem Ti(IV)-Zentrum.

Stalke et al. synthetisierten Zink- und Hauptgruppenmetallsalze der Tris(imido)sulfonate in denen das Schwefelatom einen weiteren Substituenten trägt.¹¹⁷ Die S-N-Bindungslängen sind alle sehr ähnlich und liegen zwischen 1.50 und 1.60 Å, sodass hier hauptsächlich von einer ionischen Wechselwirkung mit einer Elektronendelokalisierung über die S-N-Bindungen ausgegangen werden kann. Kürzlich beschrieben Gade et al. den ersten Zirkoniumkomplex eines Tris(imido)- [S(NSiMe₃)₂(N-DIPP)] und eines Hydrazidobis(imido)sulfits [S(NSiMe₃)₂(NNPh₂)], die aus einer [2+2]-Cycloaddition eines Schwefeldiimids an [LZr=NR]-Komplexe erhalten wurden.¹¹⁸ Die strukturellen Parameter der von Gade et al. synthetisierten Verbindungen sind sehr ähnlich zu **23**. Aufgrund der unsymmetrischen Substitution unterscheiden sich jedoch die beiden S-N-Bindungslängen im Metallacyclus. Die Analyse der Grenzorbitale zeigt eine schwache π -Bindung zwischen S1 und N2 mit antibindenden Anteilen an N1 und N3. Die Wibergbindungsindizes der beiden S-N-Bindungen im Ring sind unterschiedlich und liegen durchschnittlich bei 0.73 und 0.88, was auf eine stark polare Bindung hindeutet. Das führt zu einem Elektronendefizit am elektropositiveren Schwefelatom, das über eine Konjugation mit N2 stabilisiert wird. Im Gegensatz dazu betragen die Wibergbindungsindizes der S-N-Bindungen in **21-Ti** 0.981. In den Tris(imido)komplexen wird somit die Elektronendichte durch die zusätzliche Bindung des Schwefelatoms an eine terminale [NSiMe₃]-Gruppe geringfügig vom Metallacyclus abgezogen, sodass die Bindungen eher einen polaren Charakter bekommen.

In der Reaktion von Cp*₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**3-Ti**) mit 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid konnte erstmals Tetramethylfulven als Spaltungsprodukt isoliert werden. Wie Brintzinger und Bercaw bereits im Jahr 1972 feststellten, liegt das [Cp*₂Ti]-Fragment im Gleichgewicht mit der Hydridspezies **T** vor, die durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einer Methylgruppe des Cp*-Moleküls gebildet wird (Schema 9).¹¹⁹ Reagiert diese Verbindung mit einer [NSiMe₃]-Gruppe, kann eine Abspaltung des Tetramethylfulvens unter gleichzeitiger Ausbildung eines [Cp*(NHSiMe₃)Ti]-Fragments erfolgen. Eine anschließende Anlagerung des Schwefeldiimids zu einem viergliedrigen Metallacyclus, der von einer weiteren [NSiMe₃]-Gruppe stabilisiert wird, führt zu Komplex **23**. Dieses Reaktionsverhalten der Eliminierung von Cp*-Liganden am [Cp*₂Ti]-Fragment findet sich auch in der später im Abschnitt 2.4.3 aufgeführten Reaktion mit Azobenzen (Schema 10).

Anhand dieser Ergebnisse zeigt sich ebenfalls die Neigung der viergliedrigen gespannten Metallacyclen zu einer Stabilisierung über das mittlere Kohlenstoff- bzw. Schwefelatom. In den Komplexen der Carbodiimide aus Abschnitt 2.2 wird dies durch Komplexierung mit einem weiteren Metallfragment, Dimerisierung, Substitution oder Insertion in eine Si-C-Bindung erreicht.



Schema 9: Möglicher Mechanismus der Bildung von **23** und **24**.

Die Schwefeldiimidkomplexe **21-M** sind dagegen in freier Form isolierbar, da eine Aromatisierung des Systems die Ringspannung herabsetzt. In Komplex **23** wird ebenfalls eine Substitution des Schwefelatoms beobachtet, die zu einem Abzug der Elektronendichte im Metallacyclus führt.

2.4 Stickstoffhaltige Metallacyclen

2.4.1 Kenntnisstand

Die Metallacyclen der Azo-, Triazen- bzw. Tetrazenverbindungen stellen die vollständig stickstoffsubstituierten Heterovarianten der bekannten „All-C“-Ringsysteme dar (Abbildung 37). Von den dreigliedrigen Diazenen (**U**), bei denen an jedem Stickstoffatom ein weiterer Rest gebunden ist, sind bereits einzelne Komplexe mit Metallen der 4. Gruppe strukturell charakterisiert. Zur Synthese eignen sich besonders substituierte und unsubstituierte Azobenzene als Liganden, wobei $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ als erster Vertreter dieser Gruppe mittels Ligandenaustausch, ausgehend von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, erhalten wurde.¹³ Bergman et al. untersuchten Austausch- sowie Insertionsreaktionen verschiedener Zirkoniumdiazene und klärten die Molekülstruktur von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ auf.¹⁴ Sie erhielten den analogen THF-Komplex aus der Reduktion von Cp_2ZrCl_2 mit *n*-Butyllithium und Diphenylhydrazin oder durch thermische Aktivierung eines methylsubstituierten Hydrazidkomplexes und anschließender Methanabspaltung. Verschiedene interne Alkine können anschließend in die Metall-Stickstoffbindung insertieren, wobei sich fünfgliedrige Metallacyclen bilden. Des Weiteren ist die Molekülstruktur von $(\text{DIPPO})_2(\text{py})_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ bekannt, das ebenfalls aus einem Ligandenaustausch mit Azobenzen erhalten wurde.¹⁵

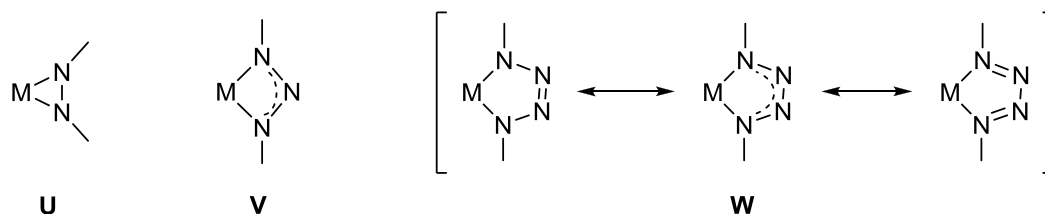


Abbildung 37: Stickstoffheteroanaloge der drei- (Diazene), vier- (Triazene) und fünfgliedrigen Metallacyclen (Tetrazene).

Werden substituierte Azobenzene eingesetzt, die weitere zur Koordination befähigte Stickstoffatome enthalten, entstehen höhernukleare Komplexe. Dies wurde am Beispiel des *trans*-4,4'-Azodipyridins von Beckhaus et al. untersucht, wobei die Azogruppe ein Titanadiazene bildet (Abbildung 38).¹²⁰ Zusätzlich sind in diesen außergewöhnlichen Komplexen zwei solcher Pyridineinheiten über zwei weitere Titanzentren zu einem molekularen Quadrat verbrückt. Die Struktur eines Benzo-*c*-cinnolin-Titankomplexes wurde von Rothwell et al. beschrieben.¹²¹ Distickstoffkomplexe können zur Gruppe der Heteroanaloge der Metallacyclopropene gezählt werden, wenn die N_2 -Einheit als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren fungiert. Hier liegen jedoch aufgrund der stark

gespannten Geometrie von zwei annelierten Dreiringen andere Bindungsverhältnisse als in den Diazenkomplexen **G** vor.

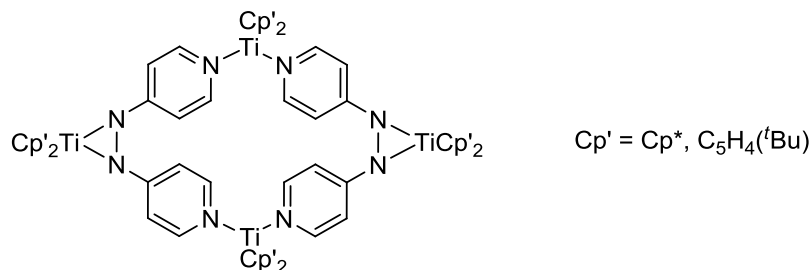


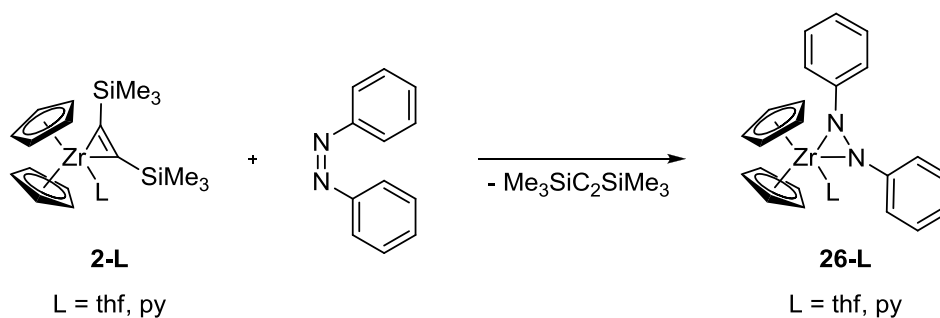
Abbildung 38: Molekulares Quadrat aus der Komplexierung von *trans*-4,4'-Azodipyridin.

Winter et al. publizierten Strukturen verschiedener Metallkomplexe der 4. Gruppe mit Diphenyltriazenen, wobei viergliedrige Heterometallacyclen gebildet werden (**V**, Abbildung 37).¹²² Dabei stellten sie fest, dass in den untersuchten Titankomplexen maximal zwei Koordinationsstellen von je einem Heterocyclen besetzt werden, während es beim Zirkonium möglich war, den vierfach substituierten Komplex $Zr(\eta^2\text{-PhN}_3\text{Ph})_4$ zu erhalten. Die Elektronendelokalisierung im koordinierten Liganden führt zu einer annähernd planaren Geometrie der resultierenden Metallacyclen. Außerdem sind einzelne Beispiele unsymmetrisch substituierter Triazenidkomplexe der 4. Gruppe bekannt, in denen sich die beiden N-N-Bindungslängen mehr oder weniger stark unterscheiden.¹²³

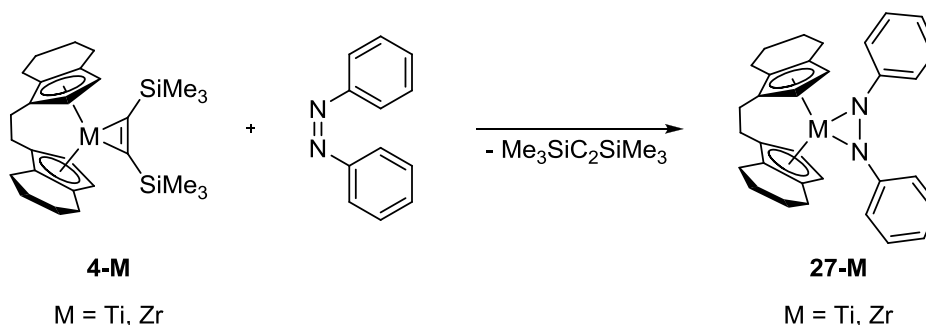
In einer formalen Komplexierung von Tetrazenen werden die Heteroanaloge der fünfgliedrigen Metallacyclen erhalten (**W**, Abbildung 37). Es können drei unterschiedliche mesomere Grenzformeln diskutiert werden. Bisher sind von den Metallen der 4. Gruppe ausschließlich Verbindungen bekannt, die aus einer [2+3]-Cycloaddition eines Azids und eines Zirkoniumimidkomplexes gebildet wurden.¹²⁴ Mittels Azidaustausch ist es möglich, verschiedene Substituenten einzuführen.

2.4.2 Titan- und Zirkoniumdiazenkomplexe

Aus einer Austauschreaktion der Alkylkomplexe $Cp_2Zr(L)(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-L**) und (*rac*-*ebthi*) $M(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ **4-M** mit Azobenzen werden dreigliedrige Heterometallacyclen mit zwei Stickstoffatomen erhalten (Gleichung 16 und 17). Dabei wurde kommerziell erhältlich Azobenzen eingesetzt, das aus einem Gemisch der *E*- und *Z*-Isomere besteht. Daher ist eine Isomerisierung vor bzw. während der Komplexierung am Metallzentrum nötig. In den untersuchten Zirkoniumverbindungen erfolgt der Austausch bei Raumtemperatur mit hohen Ausbeuten innerhalb weniger Stunden.

**Gleichung 16**

Analog zu den eingesetzten Metallacyclopropenen **2-thf** und **2-py**, wird aufgrund des geringeren Platzanspruchs der Cp-Liganden ein weiteres Molekül zur Stabilisierung benötigt. Die Titanverbindung **4-Ti** unterliegt erst bei hoher Temperatur und nach langer Reaktionszeit einem vollständigen Ligandenaustausch. Außerdem bildet sich ausschließlich mit diesem verbrückten ebthi-Liganden der dreigliedrige Heterometallacyclus als Hauptprodukt.

**Gleichung 17**

Die beiden Zirconocenkomplexe **26-thf** und **26-py** sind Heterovarianten der eingesetzten Metallacyclopropene **2-thf** und **2-py**. Die Molekülstrukturen der beiden letzteren unterscheiden sich dahingehend, dass das THF-Molekül in der Ringebene liegt; das Solvensmolekül im pyridinsubstituierten Komplex jedoch, genau wie in **26-thf** und **26-py**, aus der Ebene herausgedreht ist.^{19c} In Lösung erfolgt bei Raumtemperatur in **2-py** ein Austausch des Solvensmoleküls und eine freie Rotation des Alkinliganden, wodurch, im Gegensatz zu **2-thf**, dynamische NMR-Spektren beobachtet werden. Walsh et al. beschreiben ein ähnliches Verhalten für **26-thf** und **26-py** und erhalten nur bei tiefen Temperaturen auflösbare NMR-Spektren mit zwei inäquivalenten Cp-Liganden und Phenylgruppen.¹⁴ Dies konnten wir nur für den Pyridinkomplex **26-py** bestätigen. NMR-Messungen von **26-thf** zeigen bereits bei Raumtemperatur auflösbare Spektren mit zwei durch Rotation äquivalenten Cp- und Phenylgruppen. Wie erwartet, tritt in den NMR-Spektren der symmetrischen *rac*-ebthi-Komplexe **27-M** nur ein Signalsatz für zwei äquivalente Phenylgruppen auf.

Einkristalle der Verbindungen **26-thf**, **26-py** und **27-Zr** wurden röntgenkristallographisch untersucht, wobei die Struktur von **26-py** bereits bekannt war. Die Molekülstrukturen der beiden anderen Komplexe sind in Abbildung 39 gezeigt. Die N-N-Abstände aller bisher strukturell untersuchten Zirkonium-Diazene **26-thf** (1.441(1) Å), **26-py** (1.434(4) Å)¹⁴ und **27-Zr** (1.449(2) Å) sind nicht signifikant unterschiedlich und liegen im Bereich einer typischen N-N-Einfachbindung (Tabelle 9).³⁷

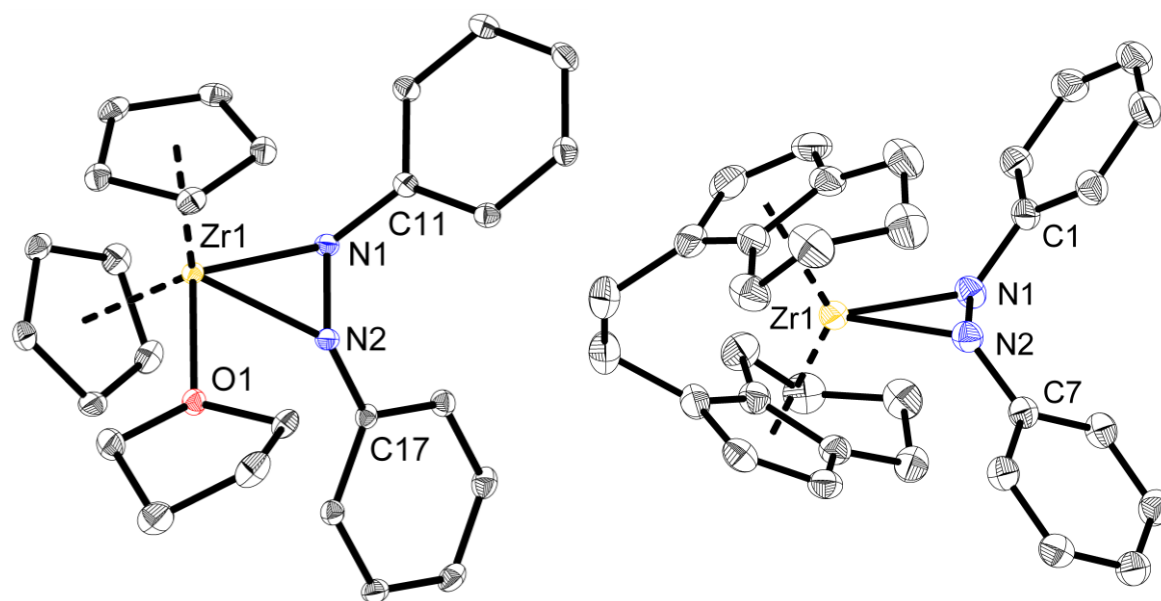


Abbildung 39: Molekülstruktur von **26-thf** (links, Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) und **27-Zr** (rechts, Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit) im Kristall. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Das Azobenzolmolekül in **26-thf** und **26-py** weist aufgrund des Zusatzliganden eine unsymmetrische Koordination auf, wohingegen in **27-Zr** je zwei ähnliche Zr-N- und N-C-Abstände vorliegen. Der N1-M-N2-Winkel aller bisher publizierten Diazenkomplexe liegt bei etwa 40°, wodurch die Metalle eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweisen.

Tabelle 9: Wichtige Bindungsparameter der bisher bekannten Diazenkomplexe der 4. Gruppe.

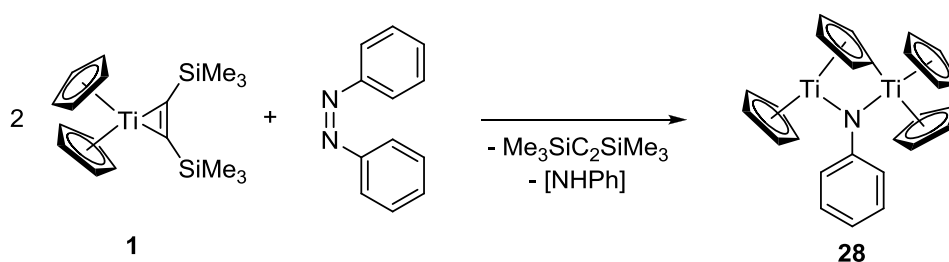
	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})^{13}$	26-thf	26-py ¹⁴	27-Zr	29 ^[a]
N-N [Å]	1.339(8)	1.441(1)	1.434(4)	1.449(2)	1.389(4)
M-N [Å]	1.965(6)	2.169(1)	2.161(3)	2.098(2)	2.019(2)
	1.971(5)	2.092(1)	2.105(4)	2.095(2)	
N-M-N [°]	39.8(5)	39.49(4)	39.3(1)	40.44(7)	40.3(1)

[a] siehe Kapitel 2.4.3.

In der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3-Zr**) mit Azobenzen erfolgt weder unter thermischer Aktivierung noch in der Mikrowelle ein Ligandenaustausch, wobei auch eine Variation der Parameter, wie zum Beispiel Reaktionszeit, -temperatur oder dem verwendeten Lösungsmittel keinen signifikanten Einfluss hatte. Die Bestrahlung der Lösung mit Licht im UV/Vis-Bereich zur Aktivierung des Azobenzens führte zu mehr Nebenprodukten. Der geringe Umsatz in allen Reaktionen machte die Isolierung einer sauberen Verbindung durch Umkristallisation unmöglich.

2.4.3 Ungewöhnliche Bindungsaktivierungen bei den Reaktionen mit Azobenzen

Die Titankomplexe mit unverbrückten Cyclopentadienylliganden zeigen im Gegensatz zum vorher beschriebenen Verhalten eine andere Reaktivität. Hierbei erfolgt oftmals eine Aktivierung des Azobenzens und der sonst unreaktiven Cp-Liganden, die zu deren Abspaltung oder einer C-H-Bindungsaktivierung führt. Wird $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1**) mit Azobenzen zur Reaktion gebracht, bildet sich unter C-H- und N=N-Bindungsspaltung der dinukleare Komplex **28**, der über eine Phenylimidogruppe und einen $\eta^1:\eta^5$ -Cp-Liganden verbrückt ist (Gleichung 18).



Gleichung 18

Die Molekülstruktur von **28** ist in Abbildung 40 dargestellt. Ti1 weist eine trigonal planare Koordinationsgeometrie auf und ist 3.1546(7) Å von Ti2 entfernt, wodurch eine Ti-Ti-Bindung ausgeschlossen werden kann. Daher liegt eine gemischtvalente Spezies mit den Oxidationsstufen +III und +IV vor, die für NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht geeignet war. Die Abstände der Metallzentren zu dem trigonal planaren Stickstoffatom entsprechen typischen Einfachbindungen (1.974(3) und 1.989(3) Å)⁷⁹ und der Ti1-N1-Ti2-Winkel liegt bei 105.5(1)°. Der viergliedrige Ring, der zusammen mit C1 des verbrückenden Cp-Liganden gebildet wird, ist annähernd planar (Abweichung von der Ebene 0.024 Å).

Die Metallacyclopropene der Zirkonocenverbindungen **2-L** bilden ebenfalls einen $\eta^1:\eta^5$ -Cp-verbrückten Komplex, wenn der stabilisierende Ligand L im Vakuum oder durch Auflösen in nicht-polaren Lösungsmitteln entfernt wird.^{19b, 125} Gambarotta et al. synthetisierten zwei

ähnliche Zirkoniumkomplexe mit einer zusätzlich verbrückenden Trimethylsilylimidogruppe.¹²⁶ Außerdem gibt es einzelne Beispiele dinuklearer Titankomplexe mit einem unsubstituierten $\eta^1:\eta^5$ -Cp-Liganden, jedoch keine, in der auch eine verbrückende Imidogruppe vorhanden ist.

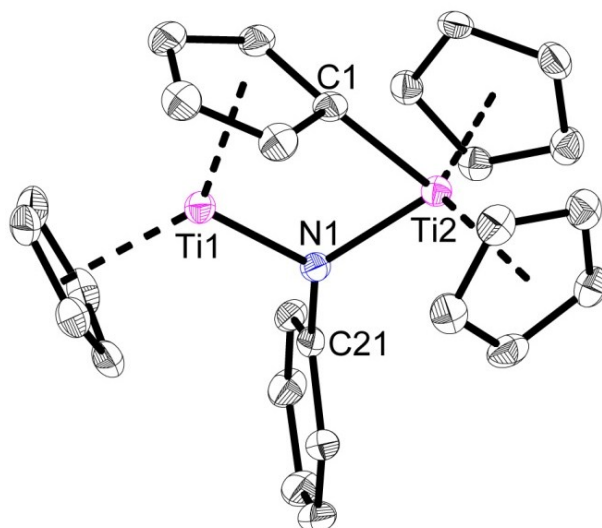
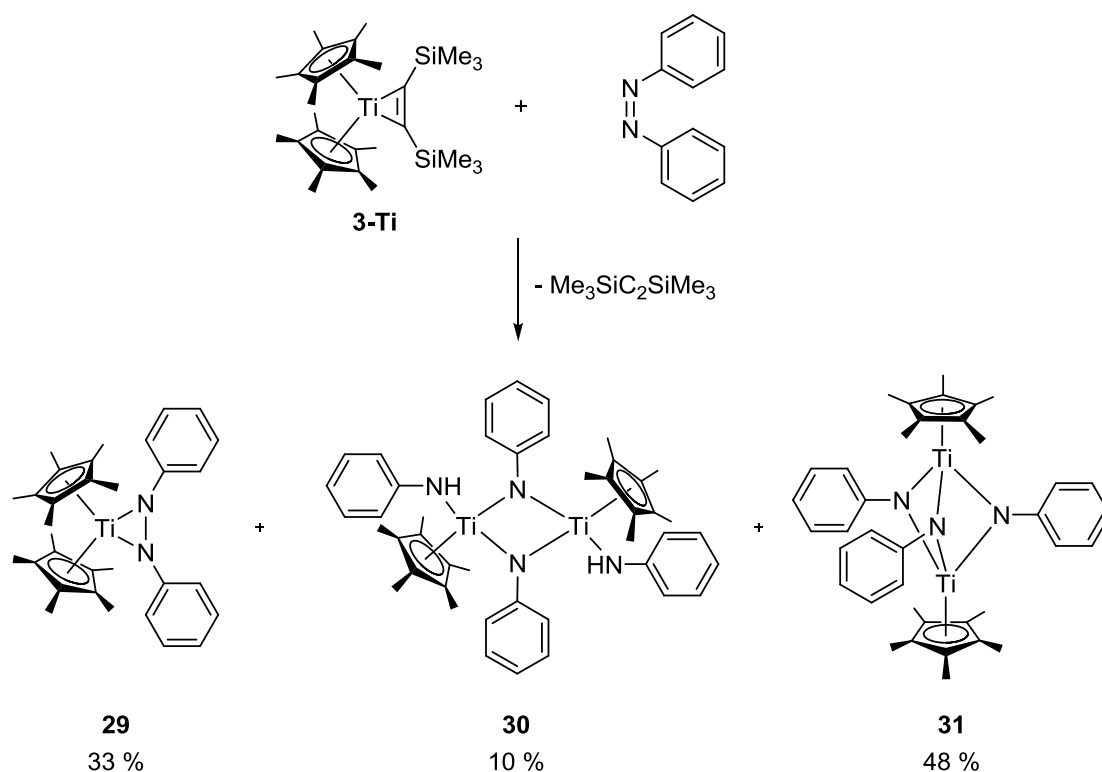


Abbildung 40: Molekülstruktur von **28** im Kristall (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

1986 publizierten Alt und Mitarbeiter die Struktur von $\text{Cp}(\text{PMe}_3)\text{Ti}(\eta^1:\eta^5\text{-Cp})_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{Cp}$;¹²⁷ Pez et al. beschreiben außerdem einen Komplex mit der Einheit $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^1:\eta^5\text{-Cp})\text{Ti}(\text{R})\text{Cp}$, wobei R für einen zusätzlicher Komplex steht, der über einen Distickstoffliganden koordiniert ist.¹²⁸ Eine zu **28** analoge Verbindung wurde von Harrod et al. synthetisiert, in dem eine Hydridbrücke anstatt des Imidoliganden vorliegt und ein zusätzliches THF-Molekül an einem Titanatom gebunden ist.¹²⁹ Es wird angenommen, dass zunächst eine Kopplung zweier Cp_2Ti -Fragmente erfolgt, wobei eine Insertion eines Titanatoms in die C-H-Bindung der anderen Gruppe stattfindet. In unserem Fall ist zu vermuten, dass eine anschließende Reduktion des Azobenzens durch das Hydrid zu einer N=N-Bindungsspaltung und Ausbildung der verbrückenden Imidogruppe in **28** führt.

In der Reaktion des Pentamethylcyclopentadienylkomplexes $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3-Ti**) mit Azobenzol erfolgt ebenfalls eine N=N-Bindungsspaltung und Aktivierung der Cp^* -Liganden, wobei jedoch auch der dreigliedrige Metallacyclus **29** analog zu **26-L** und **27-M** gebildet wird (Schema 10). Ein vollständiger Austausch ist erst nach 6 Tagen bei 50 °C erfolgt. Aus der Reaktionsmischung wurden mittels fraktionierter Kristallisation drei Komplexe isoliert und anschließend charakterisiert. Beim langsamen Abkühlen der Reaktionsmischung auf 8 °C kristallisiert der dinukleare dreifach imidoverbrückte Komplex

31 in 48 % Ausbeute. Anschließendes Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt die dinukleare Verbindung **30** (10 %) und den Diazenkomplex **29** (33 %).



Schema 10: Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ mit Azobenzen.

Alle drei Verbindungen wurden mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Die Molekülstruktur des dreigliedrigen Metallacyclus **29** ist in Abbildung 41 gezeigt. Die wichtigen Strukturparameter sind mit denen im unsubstituierten $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PhN}_2\text{Ph})$ vergleichbar, mit Ausnahme des C-N-N-C-Winkels, der in **29** mit $66.3(4)^\circ$ etwa 6° kleiner ist (Tabelle 9).

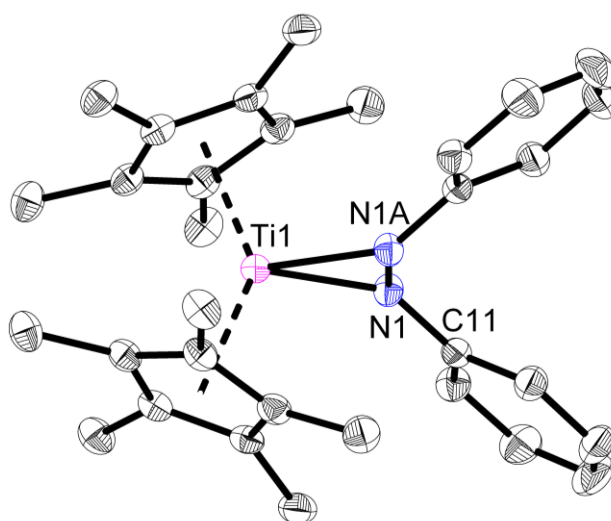


Abbildung 41: Molekülstruktur von **29** im Kristall (Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die N-N-Bindungslänge von 1.389(4) Å und der N1-Ti1-N1A-Winkel von 40.3(1)° sind ähnlich zu denen in den bereits bekannten Diazenkomplexen.^{13, 14} Interessanterweise zeigte sich, dass **29** bei Raumtemperatur in Lösung paramagnetisch ist. Es scheint daher ein Elektronentransfer vom Titanzentrum zum Azobenzenliganden stattzufinden, wobei ein Radikalanion und eine Ti(III)-Spezies gebildet werden. Dieses Phänomen ist bereits vom Cp'₂Ti(bpy) (Cp' = Cp, Cp*) bekannt, wobei – im Gegensatz zum diamagnetischen Cp*₂Ti(bpy) – der Ligand in der paramagnetischen Verbindung Cp₂Ti(bpy) bezüglich der Ti-N-N-Ebene abgewinkelt ist.¹³⁰

Die Molekülstruktur der zweiten isolierten Verbindung **30** ist in Abbildung 42 dargestellt. In diesem dinuklearen Komplex befinden sich an jedem Titanatom ein Cp*-Ligand und ein terminaler Phenyliminorest, wobei zwei solcher Metallzentren über zwei Phenylimidogruppen miteinander verbrückt sind. Der viergliedrige Ring, bestehend aus Ti1-N1A-Ti1A-N1, ist planar und der Ti1-N1-Abstand entspricht mit 1.865(2) Å einer verkürzten Einfachbindung.⁷⁹ Der Abstand zum Stickstoffatom der zweiten Einheit Ti1-N1A ist deutlich länger und beträgt 2.030(2) Å. Der Ti1-N2-Abstand zur terminalen Phenyliminogruppe liegt bei 1.968(2) Å. Die beiden Titanzentren sind 2.8535(9) Å voneinander entfernt, wodurch eine Metall-Metall-Bindung ausgeschlossen werden kann.

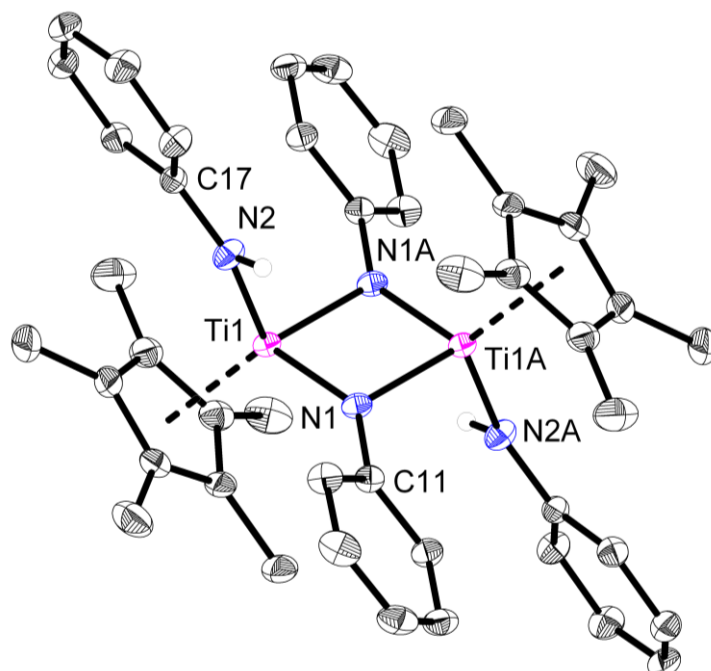


Abbildung 42: Molekülstruktur von **30** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Die zu **30** analogen Zirkonium- und Hafniumkomplexe wurden von Roesky et al. synthetisiert und letzterer ebenfalls strukturell charakterisiert. Sie sind in einer Reduktion von Cp*₂MCl₃

(M = Zr, Hf) mit LiNHPPh zugänglich.¹³¹ Darüber hinaus kennt man nur noch zwei weitere Verbindungen mit einem quadratisch-planaren Ti_2N_2 -Zentrum und zusätzlichen Amidogruppen (-NHR, R = Ph, SiMe₃).¹³² Außerdem gibt es einige Beispiele dinuklearer Titankomplexe mit einer zweifachen, unsymmetrischen NR-Verbrückung, in denen die beiden Titanzentren die gleiche Koordinationsumgebung aufweisen.¹³³ Die Bindungswinkel des viergliedrigen Zentrums sind in allen Verbindungen vergleichbar, wobei **30** jedoch die größte Differenz zwischen den beiden Bindungslängen Ti1-N1 und Ti1-N1A aufweist. Theoretische Berechnungen zweifach imidoverbrückter Molybdän- und Wolframkomplexe ergeben, dass eine Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung die Ursache für die unsymmetrische Verbrückung ist.⁷⁹

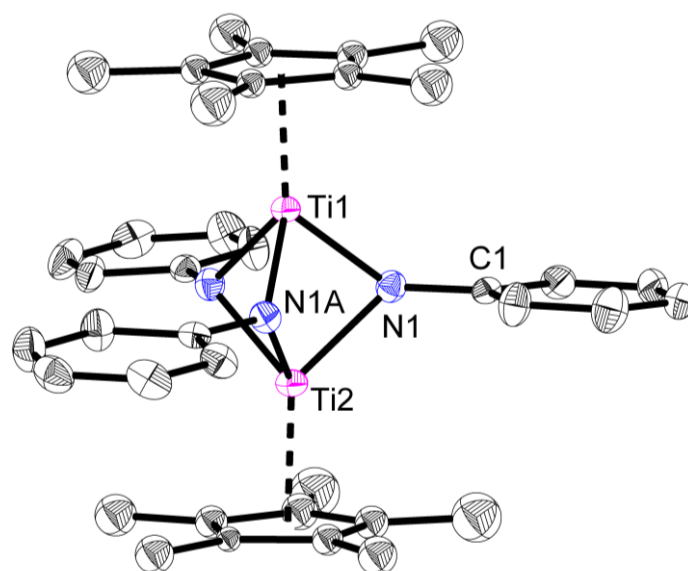
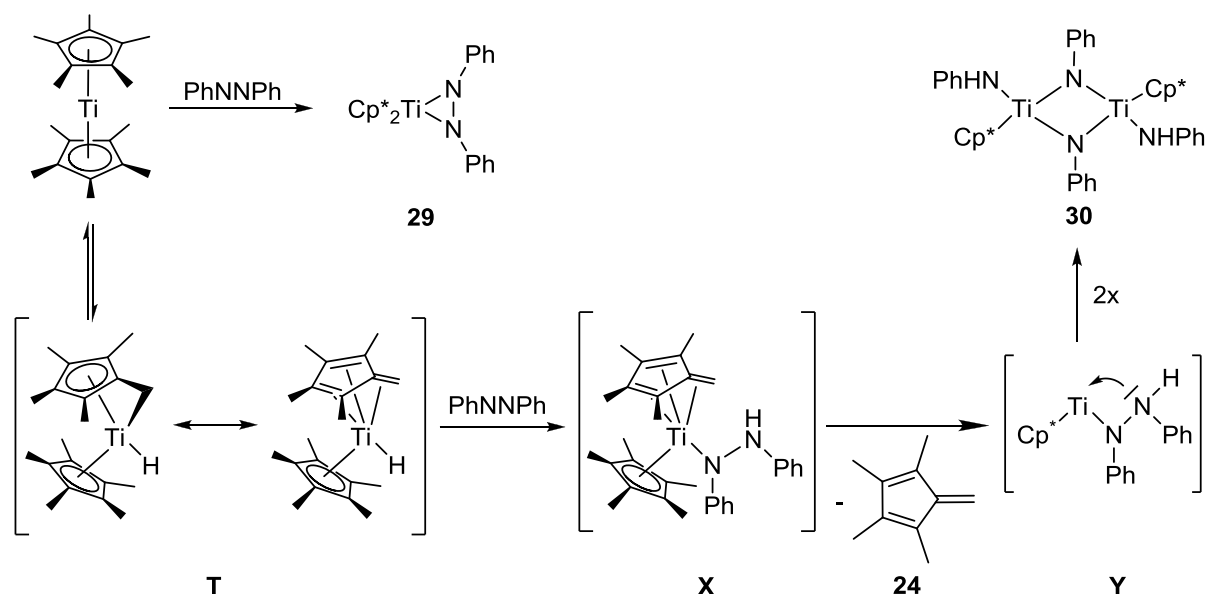


Abbildung 43: Molekülstruktur von **31** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Der dritte Komplex, der in der Reaktion von $Cp^*_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ (**3-Ti**) mit Azobenzen entsteht, fällt mit 48 % isolierter Ausbeute als das Hauptprodukt an. Die Molekülstruktur der hochsymmetrischen Verbindung **31** ist in Abbildung 43 gezeigt. Zwei Cp^*Ti -Einheiten sind über drei Phenylimidogruppen miteinander verbrückt und alle Ti-N-Abstände liegen mit 1.96 Å im Bereich einer Einfachbindung.⁷⁹ Bisher gibt es keine strukturell charakterisierten dreifach imidoverbrückten dinuklearen Titankomplexe; einige symmetrisch zweifach verbrückte Titanverbindungen mit identischer Ligandensphäre an beiden Metallzentren sind in der Literatur bekannt.^{79, 134} Der Ti1-N1-Ti2-Winkel in **35** ist mit 79.4(1)° deutlich kleiner als in den bereits publizierten Komplexen. Der sehr kurze Ti1-Ti2-Abstand von 2.5070(7) Å ist ebenfalls Ausdruck einer stark gespannten Geometrie aufgrund der dreifachen

Verbrückung. Der Diamagnetismus von **31** spricht für das Vorliegen einer Ti(IV)-Spezies ohne Ti-Ti-Bindung.

Die bereits bekannten imidoverbrückten (insbesondere Phenylimido) Komplexe wurden hauptsächlich durch Reduktion der entsprechenden Amine oder über metallorganische Imidtransferreagenzien hergestellt.¹³¹⁻¹³⁵ In der Reaktion von Azobenzen mit $[\text{CpTiCl}_2]_n$ erhielten Floriani et al. einen dinuklearen Komplex, der durch ein Azobenzenmolekül und eine Phenylimidogruppe verbrückt ist.¹³⁶ Die reaktive Titanspezies entsteht aus der Reduktion von CpTiCl_3 mit Zink. Dementsprechend ist, ähnlich zur hier vorgestellten Reaktion, eine Spaltung der N=N-Bindung zu beobachten. Ferner wurden einige Titankomplexe mit einer Ti=NR-Einheit ausgehend von Azobenzen synthetisiert.¹³⁷ Dabei gibt es unterschiedliche Vorstellungen für den Mechanismus der N=N-Spaltung. Rothwell et al. gehen davon aus, dass sich zunächst der Heterometallacyclus $(\text{ArO})_2(\text{py})_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ bildet, von dem eine Phenylimidogruppe abgespalten wird. Woo et al. vermuten hingegen einen Austausch zwischen dem dreigliedrigen $\text{L}_4\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ und der Ausgangsverbindung $\text{L}_4\text{Ti}(\eta^2\text{-EtC}_2\text{Et})$ unter Abspaltung von 3-Hexin und Bildung zweier Moleküle $\text{L}_4\text{Ti}=\text{NPh}$. Des Weiteren wurde bei der Reaktion eines fulvalenverbrückten Zirkonocenchloridkomplexes mit Azobenzen eine N=N-Spaltung beobachtet.¹³⁸



Schema 11: Möglicher Mechanismus der Bildung von **29** und **30**.

Wie bereits in Schema 9 (Abschnitt 2.3.3) bei der Reaktion mit Schwefeldiimiden ausgeführt, liegt das $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Fragment im Gleichgewicht mit der Hydridspezies **T** vor (Schema 11).¹¹⁹ In der von uns untersuchten Reaktion wird der Diazenkomplex **29** durch Addition von Azobenzen an das symmetrische $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ gebildet, während der dinukleare Komplex **30** wohl

aus der Hydridspezies hervorgeht. Dabei inseriert ein Molekül Azobenzen in die Ti-H-Bindung (**X**), woraufhin es unter Fulvenabstraktion zur Ausbildung von **Y** kommt, das durch Umlagerung und Dimerisierung Verbindung **30** bildet. Der Mechanismus zum dreifachverbrückten Komplexes **31** ist unklar, kann aber über eine Addition einer Phenylamidogruppe an Cp* und anschließende Dimerisierung erfolgt sein, wobei C₅Me₅-NHPH anfällt. Letzteres sowie das Tetramethylfulven wurden im Massenspektrum der Reaktionslösung nachgewiesen ($m/z = 227$ für C₅Me₅-NHPH und $m/z = 134$ für Tetramethylfulven) und ist auch eines der isolierten Produkte in der Reaktion von **3-Ti** mit einem Schwefeldiimid (**24**, Abschnitt 2.3.3). Für den in Schema 11 gezeigten Mechanismus spricht darüber hinaus die Temperaturabhängigkeit des vorgelagerten Gleichgewichts, das sich bei hohen Temperaturen zugunsten der Hydridspezies **T** verschiebt. Wird die von uns untersuchte Austauschreaktion bei 100 °C durchgeführt, bilden sich ausschließlich die dinuklearen Komplexe **30** und **31**.

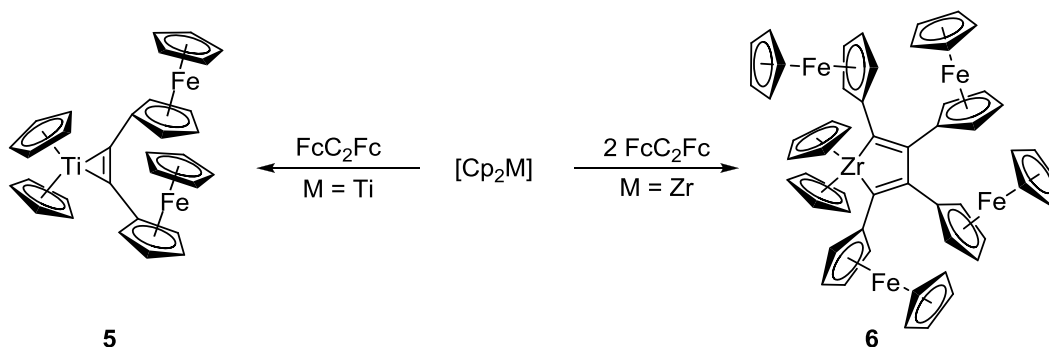
In den Reaktionen verschiedener Metallocenfragmente mit Azobenzen war es möglich neue Diazenkomplexe zu synthetisieren und somit ein Ringsystem mit zwei Stickstoffatomen aufzubauen. Die erhaltenen Dreiringe zeigen ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden „All-C“-Metallacyclopropene. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass, insbesondere im Fall der Titankomplexe, erstaunlich oft eine Abstraktion und/oder Reaktion des Cyclopentadienylliganden erfolgt. Dies wird durch den Einsatz eines verbrückten Metallocengerüsts wie z.B. *rac*-ebthi unterbunden. Takahashi et al. untersuchten vor Kurzem in Weiterentwicklung der Ergebnisse unserer eigenen Arbeitsgruppe Kopplungsreaktionen des Cyclopentadienylmoleküls an Titanocenkomplexen mit verschiedenen Dienliganden.¹³⁹ Dabei wurde festgestellt, dass diese Cp-Abstraktion durch Azobenzen katalysiert und damit gegenüber anderen möglichen Reaktionspfaden erleichtert wird. Somit besteht die Möglichkeit, dass in den von uns eingesetzten Titankomplexen Cp'₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**1** und **3-Ti**) bzw. den intermediär gebildeten Diazenkomplexen Cp'₂Ti(η^2 -PhN₂Ph) eine Cyclopentadienylabstraktion unter Azobenzenkatalyse hervorgerufen wird.

Als Besonderheit des Reaktionsverhaltens von [Cp*₂Ti] muss auch hier die Eliminierung der Cp*-Liganden als Tetramethylfulven herausgestellt werden, die in ähnlicher Weise schon sowohl bei der Reaktion mit Schwefeldiimiden (Schema 8) als auch der Bestrahlung von Cp*₂Ti(OH)₂ mit sichtbarem Licht beobachtet wurde. Dies lässt eine Gemeinsamkeit für die Reaktivität von [Cp*₂Ti]-Komplexen erkennen.

3 Zusammenfassung

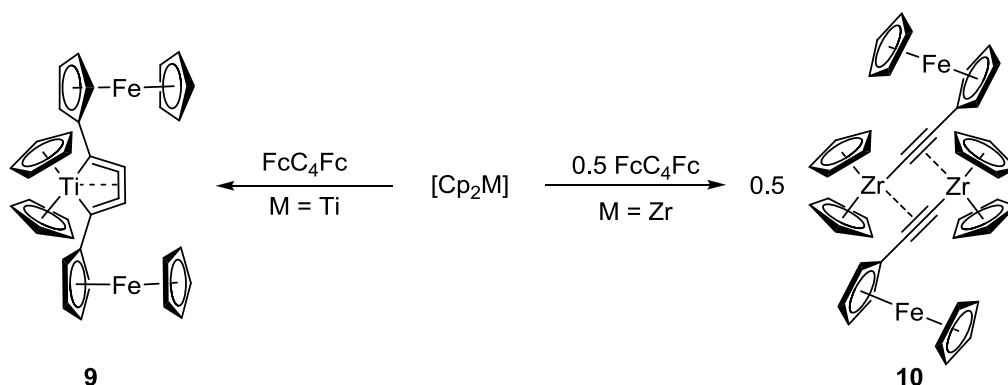
In dieser Arbeit werden neuartige drei-, vier- und fünfgliedrige Metallacyclen vorgestellt, deren Untersuchungen vertiefte Einblicke in die Bindungssituation und Reaktivität von gespannten Ringsystemen geben. Durch Substitution bekannter „All-C“-Metallacyclen mit Ferrocenylgruppen konnte in diesen Verbindungen erstmals die elektrochemische Kommunikation mehrerer Metalle über „nackte“ C₂- bzw. C₄-Ketten hinweg studiert werden. Die Synthese entsprechender Heterovarianten führte zu ungewöhnlichen Verbindungen und Strukturen, deren Untersuchung mit verschiedensten Methoden generelle Einblicke in das Reaktionsverhalten diverser Metallocenkomplexe gewährt.

1. Diferrocenylacetylen reagiert mit [Cp₂Ti] zu Cp₂Ti(η²-FcC₂Fc) (**5**), in dem zwei annähernd parallel ausgerichtete Ferrocenylgruppen vorliegen, die in Lösung bei Raumtemperatur frei drehbar sind. Bei der Oxidation zersetzt sich der Komplex vermutlich aufgrund eines Ligandenaustauschs mit dem Lösungsmittel THF.

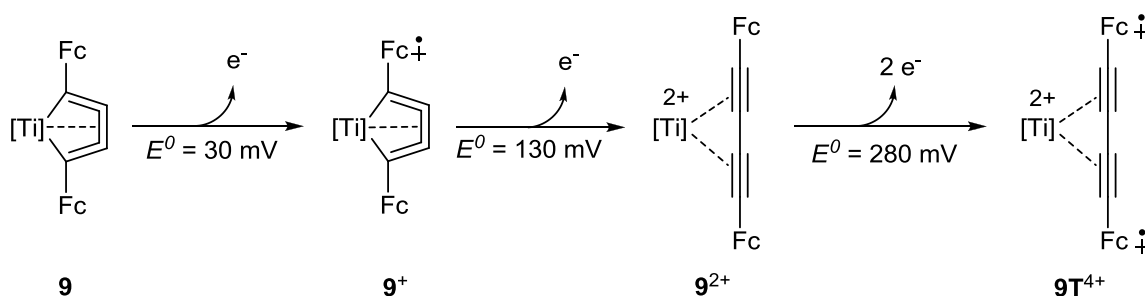


2. An Zirkonocenkomplexen erfolgt eine Kopplung von zwei Molekülen Diferrocenylacetylen zum tetrasubstituierten Zirkonacyclopentadien **6** (analog dazu Verbindung **8** aus Ferrocenylphenylacetylen), deren Oxidation eine dem entsprechenden Liganden ähnelnde redoxaktive Spezies freisetzt. Eine Abspaltung des Liganden in **6** mit Salzsäure führt zu 1,2,3,4-Tetraferrocenylbuta-1,3-dien (**7**), das während der Aufarbeitung einer Isomerisierung der Doppelbindungen unterliegt.
3. Die Synthese viergliedriger 2,4-diphenylsubstituierter Titana- oder Zirkonacycloallene war weder durch Reduktion verschiedenster Metallsalze mit einem dilithiierten Allen noch durch Umsetzung von Cp₂TiMe₂ mit in situ oder ex situ generiertem 1,3-Diphenylallen erfolgreich.

4. Bei der Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ mit 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin bildet sich der Titanacyclus $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-FcC}_4\text{Fc})$ (**9**), während mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ eine Bindungsspaltung der mittleren C-C-Bindung unter Ausbildung des σ,π -alkinylverbrückten dinuklearen Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CFc})]_2$ (**10**) erfolgt, der bei niedrigem Potential einer reversiblen Zr(III)/Zr(IV)-Oxidation unterliegt. Bei höherem Potential findet eine Abspaltung von Ethinylferrocen statt.

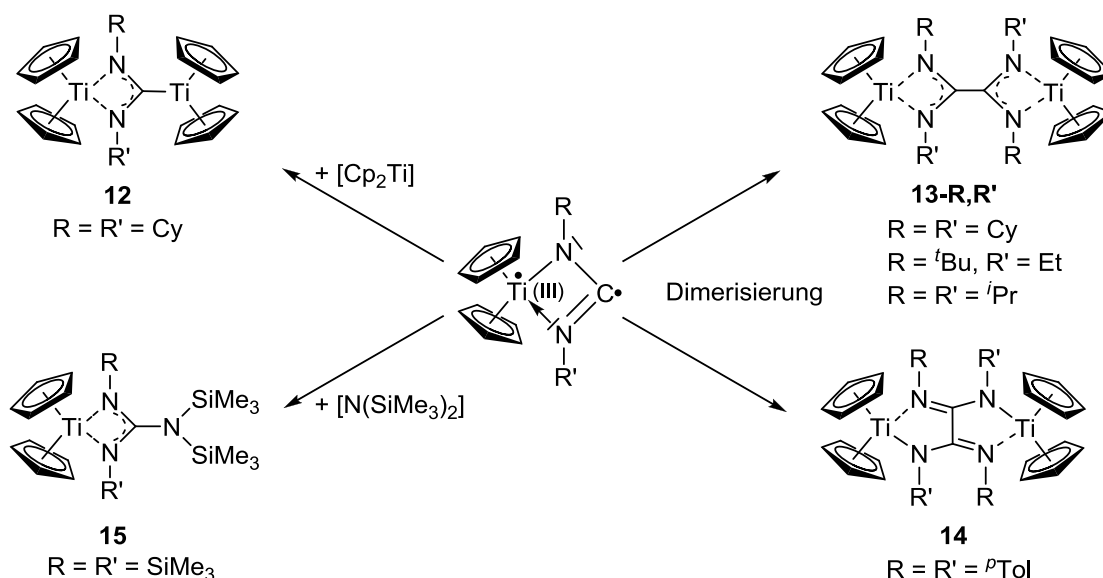


5. In der Molekülstruktur des Titanacyclocumulens $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-FcC}_4\text{Fc})$ (**9**) sind die beiden Ferrocenylgruppen antiparallel ausgerichtet, wobei in Lösung eine freie Drehbarkeit um die Fc-C-Bindung gewährleistet ist. Mittels elektrochemischer und theoretischer Untersuchungen von **9** war es möglich einen Oxidationsmechanismus zu entwickeln, in dem nach zwei Einelektronenoxidationsschritten eine Linearisierung des Liganden beobachtet wird.

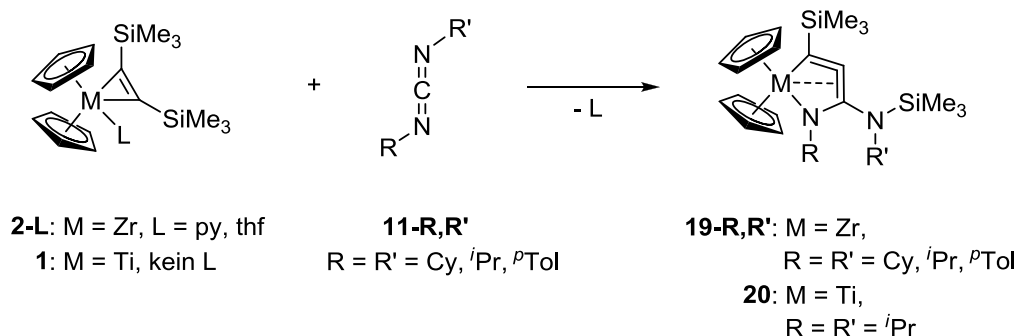


6. Verschiedene N,N' -disubstituierte Carbodiimide reagieren mit Metallocenfragmenten intermediär zu viergliedrigen hochgespannten Heterometallacyclen, die sich auf verschiedenen Wegen stabilisieren können. Eine Dimerisierung unter Bildung eines Diamidinat- oder Diamidliganden führt zu den vier- und fünfgliedrigen Verbindungen **13-R,R'** bzw. **14** mit je zwei Ti(III)-Zentren, während durch Komplexierung des biradikalischen Heterometallacycloallens mit einem weiteren $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Fragment der carbenähnliche Komplex **12** erhalten wird.

7. 1,3-*N,N'*-Di-*tert*-Butylcarbodiimid und 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid neigen zu einer C-N-Bindungsspaltung, wodurch $[\text{Cp}_2\text{TiCN}]_4$ (**16**), $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\text{N}^t\text{Bu})$ (**17**) und $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CN}^t\text{Bu})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**18**) gebildet werden. In $\text{Cp}_2\text{Ti}\{\eta^2\text{-Me}_3\text{SiNC}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{-N}(\text{SiMe}_3)\}$ (**15**) erfolgt zudem als dritte Möglichkeit die Stabilisierung des viergliedrigen Heterometallacyclus durch Anbindung des mittleren Kohlenstoffatoms an eine $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Gruppe.

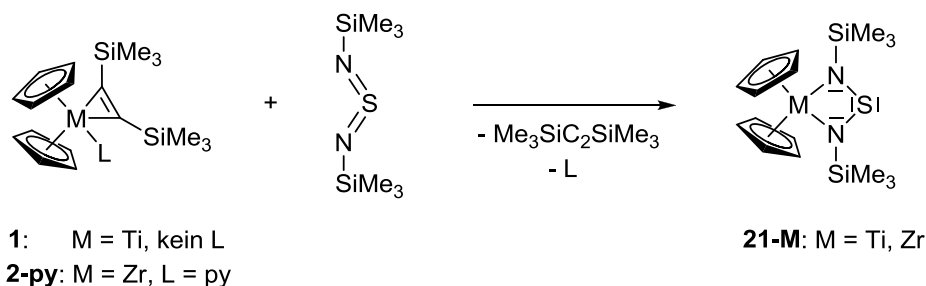


8. Eine vierte Stabilisierungsmöglichkeit der Carbodiimidkomplexe bietet die Bildung der Heterometallacyclopenta-2,3-diene **19-R,R'** und **20**. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen ist die Bindungssituation am besten als Metallacycloallen mit einer M-C- und M-N-Einfachbindung und zusätzlicher Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem gegenüberliegenden π -System zu beschreiben.

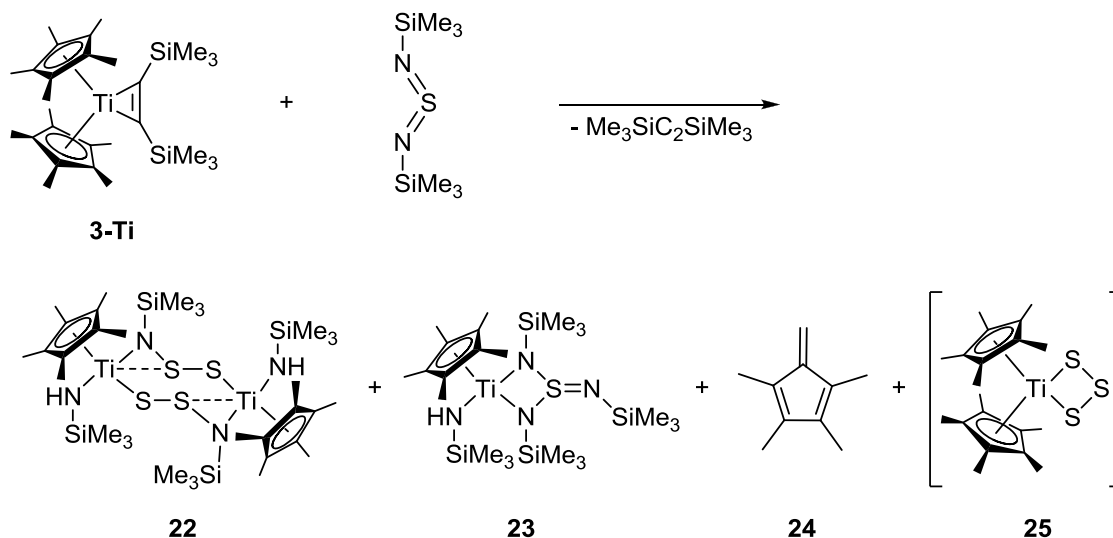


Der Titankomplex bildet sich vermutlich durch Insertion des carbenähnlichen viergliedrigen Heterometallacyclus in die Si-C-Bindung, während für Zirkonium eher die Si-C-Bindungsspaltung zum Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)]$ mit nachfolgender Insertion des Carbodiimids und Kopplung der beiden gebildeten Reste anzunehmen ist.

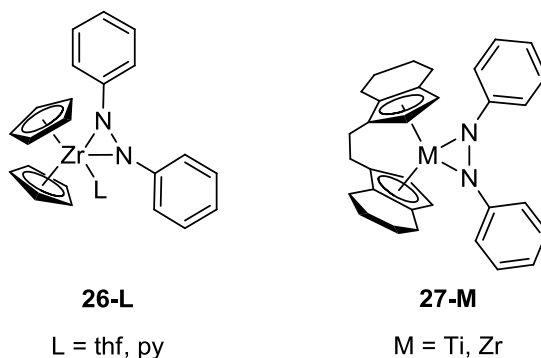
9. Die Titanocen- und Zirkonocenkomplexe eines Schwefeldiimids bilden stabile viergliedrige Heterometallacyclen (**21-M**) ohne eine der unter Punkt 6 bis 8 genannten zusätzlichen Stabilisierungen. Der gewinkelte Ring wird am besten mit vier M-N- bzw. S-N-Einfachbindungen beschrieben, wobei eine zusätzliche elektronische Delokalisierung der freien Elektronenpaare zu einem aromatischen System zu diskutieren ist.



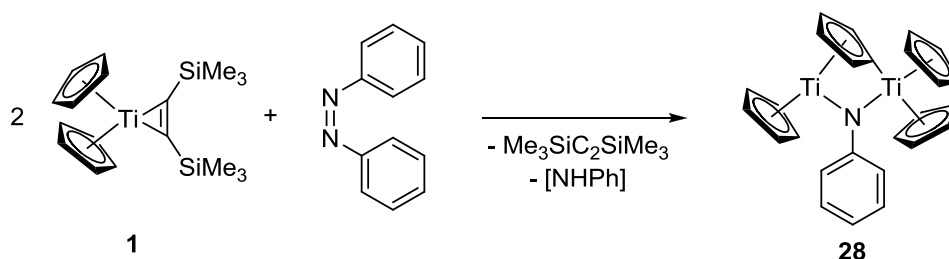
10. Decamethyltitanocenfragmente unterliegen bei der Reaktion mit Schwefeldiimid einer Cp*-Abspaltung als Tetramethylfulven (**24**) unter Ausbildung der Komplexe **22**, **23** und **25**, welche durch fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden konnten. Es ist erstmals gelungen, die Molekülstruktur von **24** aufzuklären. Verbindung **23** stellt den ersten strukturell charakterisierten Titankomplexes eines Tris(imido)sulfits dar.



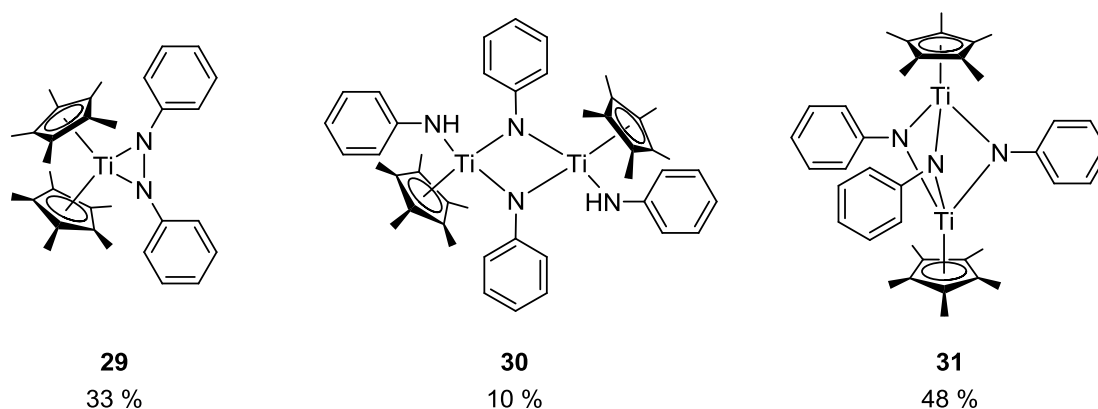
11. Die Röntgenkristallstrukturanalyse der Titan- und Zirkoniumdiazidenkomplexe **26-L** und **27-M**, die aus der Reaktion reaktiver Metallocenfragmente mit Azobenzolen erhalten wurden, belegt das Vorliegen eines dreigliedrigen Metallacyclus mit M-N-Einfachbindungen. Diese Verbindungen ähneln in ihrer Struktur und Reaktivität den analogen „All-C“-Metallacyclopropenen.



12. Einige Titanocenkomplexe unterliegen in der Reaktion mit Azobenzen einer Bindungsaktivierung und Eliminierung eines Cyclopentadienylliganden, wodurch der $\eta^1:\eta^5$ -Cp-verbrückte Komplex **28** entsteht.



13. Bei Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Fragmenten mit Azobenzen findet ebenfalls eine Eliminierung des Pentamethylcyclopentadienylliganden statt, wobei durch fraktionierte Kristallisation die drei Komplexe **29**, **30** und **31** voneinander getrennt und strukturell charakterisiert werden konnten.



Der Diazenkomplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (**29**) zeigt im Gegensatz zu $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ bei Raumtemperatur in Lösung ein paramagnetisches Verhalten, was bereits in ähnlicher Weise in den Bipyridinkomplexen $\text{Cp}'_2\text{Ti}(\text{bpy})$ ($\text{Cp}' = \text{Cp}, \text{Cp}^*$) beobachtet wurde.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Die in dieser Arbeit beschriebenen Übergangsmetallverbindungen sind bis auf Ausnahmen oxidations- und hydrolyseempfindlich. Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen der metallorganischen Verbindungen wurden deshalb unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in standardisierten Glasapparaturen (Schlenktechnik) bzw. in der Glovebox in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren vorgetrocknet und argongesättigt, über Natriumtetraethylaluminat absolutiert (außer halogenierte Lösungsmittel) und vor Gebrauch frisch destilliert.

Zur Darstellung von Verbindungen, die in dieser Arbeit nicht näher beschrieben werden, sind die entsprechenden Literaturstellen angegeben. Käuflich erworben wurden: Azobenzen, Chlorwasserstoff (2 M in Diethylether), 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid, 1,3-*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, 1,3-*N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid, 1,3-*N,N'*-Di-*para*-tolylcarbodiimid, 1,3-*N,N'*-Di-*tert*-butylcarbodiimid, Magnesium, 1-*N-tert*-Butyl-3-*N'*-ethylcarbodiimid, Titanocendichlorid und Zirkonocendichlorid (alle Sigma-Aldrich). Azobenzen und die Carbodiimide wurden vor der Reaktion sublimiert bzw. im Vakuum destilliert, alle weiteren Feststoffe wurden im Vakuum getrocknet. Die Synthesevorschriften und kristallographischen Daten von Verbindungen, die im Rahmen einer Kooperation von anderen Personen synthetisiert wurden, sind in den jeweiligen gemeinsamen Publikationen veröffentlicht (siehe Anhang).

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Elementaranalyse

Die Proben für die Elementaranalyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem C/H/N/S-Analysator 932 (Leco) vermessen. Zu einigen der Proben wurde V₂O₅ beigemischt, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Die Angabe der Ergebnisse der Elementaranalysen erfolgt in Prozent.

4.2.2 IR-Spektroskopie

Nujolverreibungen der zu analysierenden Substanzen wurden in der Glovebox angefertigt und anschließend auf Spektrometern des Typs Magna-IR-Serie 550 und FT-IR 6700 (Nicolet) aufgenommen. ATR-Aufnahmen wurden auf dem Spektrometer des Typs FT-IR 6700 (Nicolet) gemessen, indem die Probe direkt im Argonstrom aufgetragen wurde. KBr-Presslinge wurden am Spektrometer des Typs FT-IR 200 (Nicolet) vermessen.

4.2.3 Massenspektrometrie

Genutzt wurde ein Massenspektrometer des Typs Finnigan MAT 95-XP (Thermo Electron). Proben der zu analysierenden Substanz wurden in der Glovebox abgefüllt. Die Messungen erfolgten sowohl im EI- (70 eV) als auch im CI-Modus (*iso*-Butan als CI-Gas).

4.2.4 NMR-Spektroskopie

Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf Spektrometern des Typs AV 300, AV 400 bzw. AV III 500 (Bruker) vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf das verwendete Lösungsmittel als internem Standard. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Natriumtetraethylaluminat unter Argon absolutiert (außer halogenhaltige Lösungsmittel) und vor Gebrauch destilliert.

4.2.5 Röntgenkristallstrukturanalyse

Einkristalle der zu untersuchenden Verbindungen wurden auf einem Diffraktometer des Typs STOE IPDS II mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen. Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS 97¹⁴⁰ bzw. SIR 2004¹⁴¹), die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL 97¹⁴⁰), Strukturdarstellung mit DIAMOND.¹⁴²

4.2.6 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Büchi 535-Schmelzpunktapparatur.

4.3 Synthesen

4.3.1 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-FcC}_2\text{Fc})$ (**5**)

Synthese durch Reduktion:

Zu 0.125 g (0.5 mmol) Cp_2TiCl_2 und 0.013 g (0.55 mmol) fein geschnittenem Magnesium in 5 ml THF wurde eine Suspension von 0.197 g (0.5 mmol) Diferrocenylacetylen³⁶ in 10 ml THF gegeben. Nach 4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Toluol extrahiert. Beim langsamen Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ fielen braune Kristalle von **5** aus, die isoliert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 0.183 g (0.320 mmol, 64 %).

Synthese durch Alkinaustausch:

Zu einer Lösung von 0.070 g (0.2 mmol) $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ ¹⁹ (**1**) in 5 ml Toluol wurde eine Suspension von 0.079 g (0.2 mmol) Diferrocenylacetylen³⁶ in 10 ml Toluol gegeben und die Reaktionslösung für 7 Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 3 ml Toluol aufgenommen. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich braune Kristalle von **5**, die isoliert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{Ti}$ ($572.12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.080 g (0.140 mmol, 70 %).

Schmp.: $162\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

EA: ber.: C: 67.18, H: 4.93; gef.: C: 64.22, H: 5.20. Aufgrund unvollständiger Verbrennung konnte kein korrekter Kohlenstoffanteil bestimmt werden.

IR: (Nujol, 297 K): 1711 (w), 1309 (w), 1260 (m), 1103 (m), 1014 (m), 796 (s), 727 (m), 481 (m) cm^{-1} .

NMR: (300 MHz, 297 K, C_6D_6): ^1H : $\delta = 3.59$ (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$, 4H, C_5H_4 (Fc)), 4.03 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, 4H, C_5H_4 (Fc)), 4.24 (s, 10H, Cp (Fc)), 6.34 (s, 10H, Cp (Ti)). ^{13}C : $\delta = 68.1$ (Fc), 69.2 (Fc), 86.3 (^qC (Fc)), 115.3 (Cp (Ti)), 191.8 ($\underline{\text{C}}$ -Fc).

MS: m/z (EI): 571 (67) $[M-H]^+$, 460 (19) $[MH-CpTi]^+$, 396 (100) $[H_2C_2Fc_2]^+$, 329 (16) $[C_2Fc_2-Cp]^+$, 274 (8) $[HC_2Fc_2-CpFe]^+$, 186 (39) $[Cp_2Fe]^+$, 178 (30) $[Cp_2Ti]^+$.

4.3.2 $Cp_2Zr(\eta^2-C_4Fc_4)$ (**6**)

Synthese durch Reduktion:

Zu einer Suspension von 0.146 g (0.5 mmol) Cp_2ZrCl_2 und 0.013 g fein geschnittenem Magnesium in 5 ml THF wurde eine Suspension von 0.197 g (0.5 mmol) Diferrocenylacetylen³⁶ in 10 ml THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 Stunden nach dem Dunkelfärben der Lösung gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Extrahieren mit zweimal je 5 ml THF wurde eine dunkelrote Lösung erhalten, aus der beim Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ schrittweise kleine Mengen der Edukte Diferrocenylacetylen und Cp_2ZrCl_2 ausfielen, von denen jeweils abfiltriert wurde. Die rote Verbindung **6** kristallisierte anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und wurde isoliert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.169 g (0.167 mmol, 67 %).

Synthese durch Alkinaustausch:

Eine Lösung von 0.141 g (0.3 mmol) $Cp_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)^{19}$ (**2-py**) in 5 ml Toluol wurde zu einer Suspension von 0.118 g (0.3 mmol) Diferrocenylacetylen³⁶ in 10 ml Toluol gegeben und die erhaltene Reaktionsmischung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Die Umkristallisation aus einer Mischung von THF und *n*-Pentan ergab bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ rote Kristalle von **6**, die isoliert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $C_{54}H_{46}Fe_4Zr$ ($1009.55\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.113 g (0.112 mmol, 75 %).

Schmp.: $155\text{-}157\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

EA: ber.: C: 64.24, H: 4.59; gef.: C: 64.59, H: 4.82.

- IR: (Nujol, 297 K): 1245 (w), 1106 (w), 1019 (w), 1001 (w), 814 (m), 794 (m), 722 (w), 485 (w) cm^{-1} .
- NMR: (300 MHz, 297 K, C_6D_6): ^1H : $\delta = 3.98$ (m, 6H, C_5H_4 (Fc)), 4.10 (m, 14H, C_5H_4 (Fc) und Cp (Fc)), 4.16 (m, 4H, C_5H_4 (Fc)), 4.24 (s, 10H, Cp (Fc)), 4.28 (m, 2H, C_5H_4 (Fc)), 6.26 (s, 10H, Cp (Zr)). Aufgrund der starken Überlagerung der untereinander sehr ähnlichen Ferrocensignale wurden keine Pseudotriplets beobachtet. ^{13}C : $\delta = 66.7$ (Fc), 67.2 (Fc), 67.4 (Fc), 68.2 (Fc), 68.7 (Fc), 69.4 (Fc), 70.3 (Fc), 71.1 (Fc), 73.8 (Fc), 74.7 (Fc), 91.4 (^qC (Fc)), 93.5 (^qC (Fc)), 109.7 (Cp (Zr)). Die zu geringe Löslichkeit der Verbindung verhinderte die Detektion der quartären ^{13}C -Signale des Metallacyclus.
- MS: m/z (EI): 790 (1) $[\text{H}_2\text{C}_4\text{Fc}_4]^+$, 614 (1) $[\text{M}-\text{C}_2\text{Fc}_2]^+$, 580 (1) $[\text{M}-4\text{Cp}-3\text{Fe}]^+$, 396 (100) $[\text{H}_2\text{C}_2\text{Fc}_2]^+$, 329 (40) $[\text{C}_2\text{Fc}_2-\text{Cp}]^+$, 210 (31) $[\text{HC}_2\text{Fc}]^+$, 186 (50) $[\text{FcH}]^+$, 121 (52) $[\text{CpFe}]^+$.

4.3.3 H(Fc)C=C(Fc)-C(Fc)=C(Fc)H (7)

Eine Lösung von 0.100 g (0.099 mmol) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2-\text{C}_4\text{Fc}_4)$ (**6**) in 10 ml Diethylether wurden tropfenweise mit 0.2 ml (0.4 mmol) 2-molarer HCl in Diethylether versetzt, wodurch sich die Reaktionsmischung hellrot färbte und ein gelber Niederschlag ausfiel. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit einem Toluol-*n*-Hexan-Gemisch im Verhältnis 2:3 auf einer Kieselgelsäule chromatographisch gereinigt. Die zweite, rote Fraktion wurde wiederholt mit Kieselgel und einem Diethylether-*n*-Hexan-Gemisch im Verhältnis 2:3 säulenchromatographisch gereinigt. Das Produkt wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet, wodurch sich rote Kristalle von **7** bildeten, die abfiltriert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Fe}_4$ (790.15 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.061 g (0.077 mmol, 78 %).

Schmp.: 220 °C (Zers.).

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

IR: (KBr, 297 K): 3088 (w), 2923 (s), 2853 (m), 1708 (w), 1579 (w), 1459 (w), 1408 (m), 1377 (w), 1104 (m), 1046 (m), 1027 (m), 998 (s), 819 (s) cm^{-1} .

- NMR: (500 MHz, 297 K, CDCl₃): ¹H: δ = 3.88 (s, 5H, Cp (Fc)), 4.03-4.78 (m, 16H C₅H₄ (Fc)), 4.20 (s, 5H, Cp (Fc)), 4.22 (s, 5H, Cp (Fc)), 4.25 (s, 5H, Cp (Fc)), 6.41 (s, 1H, C=CH), 6.51 (s, 1H, C=CH). ¹³C: δ = 69.1 (Fc), 69.3 (Fc), 69.4 (Fc), 69.9 (Fc). Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung konnten keine weiteren Signale detektiert werden.
- MS: *m/z* (EI): 790 (100) [M]⁺, 604 (15) [M-FcH]⁺, 539 (21) [M-FcH-Cp]⁺, 418 (63) [C₄Fc₂]⁺, 395 (13) [HC₂Fc₂]⁺, 186 (27) [FcH]⁺.

4.3.4 Cp₂Zr(η²-C₄Fc₂Ph₂) (8)

Zu einer Lösung von 0.272 g (0.578 mmol) Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**2-py**) in 10 ml Toluol wurde eine Suspension von 0.331 g (1.16 mmol) Ferrocenylphenylacetylen³⁶ in 5 ml Toluol gegeben. Nachdem sich die Reaktionsmischung dunkelrot färbte, wurde sie 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen, um die Reaktion zu vervollständigen. Bei 8 °C bildeten sich rote Kristalle von **8**, die isoliert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. C₄₆H₃₈Fe₂Zr (793.71 g·mol⁻¹).

- Ausbeute: 0.196 g (0.247 mmol, 43 %).
- Schmp.: 160-163 °C (Zers.).
- EA: ber.: C: 69.61, H: 4.83; gef.: C: 69.43, H: 4.89.
- IR: (Nujol, 297 K): 3119 (w), 3094 (w), 3079 (w), 3051 (w), 3026 (w), 2962 (w), 2923 (w), 1440 (w), 1258 (w), 1103 (m), 1010 (m), 809 (s), 787 (s), 748 (s), 696 (s) cm⁻¹.
- NMR: (300 MHz, 296 K, C₆D₆): ¹H: δ = 2.96 (pt, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4H, Fc), 3.88 (pt, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4H, Fc), 4.07 (s, 10H, Fc), 6.35 (s, 10H, Cp (Zr)), 6.88-7.09 (m, 10H, Ph). ¹³C: δ = 68.0 (Fc), 69.9 (Fc), 70.3 (Fc), 91.4 (^qC (Fc)), 111.3 (Cp (Zr)), 125.5 (Ph), 128.5 (Ph), 130.6 (Ph), 145.6 (^qC (Ph)). Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung, konnten die quartären ¹³C-Signale des Metallacyclus nicht detektiert werden.

MS: m/z (EI): 792 (1) $[M]^+$, 574 (6) $[MH-2Ph-Cp]^+$, 387 (3) $[CpZrC_4Fc-H]^+$, 286 (100) $[FcC_2Ph]^+$. HRMS (ESI): m/z : ber. für $C_{46}H_{38}Fe_2Zr$: 792.07139 $[M]^+$, gef.: 792.07263.

4.3.5 $Cp_2Ti(\eta^4-FcC_4Fc)$ (**9**)

Zu einer Lösung von 0.105 g (0.3 mmol) $Cp_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)^{19}$ (**1**) in 5 ml Toluol wurde eine Suspension von 0.125 g (0.3 mmol) 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin⁵⁰ in 10 ml Toluol gegeben. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wurde für 1 Stunde bei Raumtemperatur belassen, um die Umsetzung zu vervollständigen. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 50 °C in 2 ml Toluol gelöst. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur fielen rote Kristalle von **9** aus, die isoliert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $C_{34}H_{28}Fe_2Ti$ ($596.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.163 g (0.273 mmol, 91 %).

Schmp.: 147-149 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 68.50, H: 4.73; gef.: C: 68.58, H: 4.62.

IR (Nujol, 297 K): 1213 (m), 1103 (m), 1016 (m), 997 (m), 916 (w), 814 (m), 791 (s), 723 (m), 519 (m), 476 (m) cm^{-1} .

NMR: (300 MHz, 297 K, C_6D_6): 1H : $\delta = 4.10$ (s, 10H, Cp (Fc)), 4.29 (pt, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, 4H, C_5H_4 (Fc)), 4.79 (pt, $^3J_{HH} = 1.8$ Hz, 4H, C_5H_4 (Fc)), 5.20 (s, 10H, Cp (Ti)). ^{13}C : $\delta = 70.1$ (Fc), 70.2 (Fc), 72.7 (Fc), 81.1 (Fc), 97.7 (\underline{C} -Fc), 103.8 (Cp (Ti)), 169.7 ($\underline{C}\equiv C$ Fc).

MS: m/z (EI): 596 (1) $[M]^+$, 484 (4) $[MH-CpTi]^+$, 418 (100) $[C_4Fc_2]^+$.

4.3.6 $[Cp_2Zr(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CFc)]_2$ (**10**)

Zu einer Lösung von 0.139 g (0.3 mmol) $Cp_2Zr(thf)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)^{19}$ (**2-thf**) in 5 ml THF wurde eine Suspension von 0.063 g (0.15 mmol) 1,4-Diferrocenylbuta-1,3-diin⁵⁰ in 5 ml THF gegeben. Nachdem sich die Lösung rot färbte, wurde sie 24 Stunden bei Raumtemperatur

aufbewahrt, um die Reaktion zu vervollständigen. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 2 ml THF extrahiert. Beim Abkühlen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ fielen rote Kristalle von **10** aus, die isoliert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Einkristalle, die sich für eine Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten, wurden durch Umkristallisieren aus Toluol bei Raumtemperatur erhalten. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Fe}_2\text{Zr}_2$ ($860.9\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.104 g (0.123 mmol, 82 %).

Schmp.: $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

EA: ber.: C: 61.39, H: 4.45; gef.: C: 61.36, H: 4.61.

IR: (Nujol, 297 K): 1805 (w), 1261 (w), 1104 (w), 1014 (m), 789 (w) cm^{-1} .

NMR: (300 MHz, 297 K, THF- d_8): ^1H : $\delta = 4.29$ (s, 10H, Cp (Fc)), 4.36 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, 4H, C_5H_4 (Fc)), 4.65 (pt, $^3J_{\text{HH}} = 1.8\text{ Hz}$, 4H, C_5H_4 (Fc)), 5.40 (s, 20H, Cp (Zr)). ^{13}C : $\delta = 69.0$ (Fc), 70.2 (Fc), 71.9 (Fc), 103.2 (Cp (Zr)). Die Signallagen der quartären Kohlenstoffatome konnten wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht bestimmt werden.

MS: m/z (EI): 860 (41) $[\text{M}]^+$, 729 (1) $[\text{M}-2\text{Cp}]^+$, 638 (3) $[\text{M}-\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$, 429 (26) $[\text{M}-\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{Fc})]^+$, 220 (24) $[\text{Cp}_2\text{Zr}]^+$, 210 (30) $[\text{FcC}_2\text{H}]^+$, 186 (100) $[\text{FcH}]^+$.

4.3.7 Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2-py**) mit 1,3-*N,N'*-Di-*tert*-Butylcarbodiimid (**11-^tBu,^tBu**) zu **17** und **18**.

Zu einer Lösung von 0.235 g (0.5 mmol) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)^{19}$ (**2-py**) in 10 ml *n*-Hexan wurden 0.077 g (0.1 ml, 0.5 mmol) 1,3-*N,N'*-Di-*tert*-Butylcarbodiimid (**11-^tBu,^tBu**) gegeben. Nach 16 Stunden bei Raumtemperatur war die Reaktionsmischung rot gefärbt und gelbe quadratische Kristalle von **17** fielen aus, die abfiltriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Zr}$ ($371.62\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die Mutterlauge wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, wobei sich orangefarbene Kristalle von **18** bildeten, die abfiltriert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NSi}_2\text{Zr}$ ($474.94\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cp₂Zr(py)(N^tBu) (17):

Ausbeute: 0.085 g (0.229 mmol, 46 %).

Schmp.: 113 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 61.41, H: 6.51, N: 7.54; gef.: C: 57.93, H: 6.40, N: 7.01. Trotz Zugabe von V₂O₅ findet nur eine unvollständige Verbrennung statt.

IR: (ATR, 32 Scans, 297 K): 3080 (w), 2953 (m), 2188 (w), 1600 (m), 1439 (m), 1261 (m), 1236 (m), 1201 (m), 1012 (s), 777 (s), 698 (s), 632 (s), 545 (s), 512 (s) cm⁻¹.

NMR: (300 MHz, 297 K, C₆D₆): ¹H: δ = 1.39 (s, 9H, CH₃), 6.08 (s, 10H, Cp), 6.36 (m, 2H, CH (Py)), 6.72 (m, 1H, CH (Py)), 8.69 (m, 2H, CH (Py)). ¹³C: δ = 34.4 (CH₃), 62.3 (CMe₃), 109.3 (Cp), 123.5 (CH (Py)), 137.5 (CH (Py)), 154.4 (CH (Py)).

MS: *m/z* (EI): 312 (1) [M-^tBu-H]⁺, 292 (1) [MH-py]⁺, 276 (6) [M-py-CH₃]⁺, 235 (5) [Cp₂ZrNH]⁺, 220 (3) [Cp₂Zr]⁺, 169 (2) [Cp₂ZrN]⁺, 155 (8) [CpZr]⁺.

Cp₂Zr(CN^tBu)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (18)⁷³:

Ausbeute: 0.121 g (0.255 mmol, 51 %).

NMR: (400 MHz, 297 K, C₆D₆): ¹H: δ = 0.38 (s, 9H, SiMe₃), 0.46 (s, 9H, SiMe₃), 1.05 (s, 9H, CMe₃), 5.26 (s, 10H, Cp). ¹³C: δ = 1.5, 2.1 (SiMe₃), 30.0 (CMe₃), 56.8 (CMe₃), 101.4 (Cp), 167.0 (C-SiMe₃), 182.0 (C-SiMe₃), 184.2 (NC).

4.3.8 Cp₂Zr{Me₃SiC=C=C[N(SiMe₃)(Cy)]-N(Cy)} (19-Cy,Cy)

Eine Lösung von 0.102 g (0.5 mmol) 1,3-*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (**11-Cy,Cy**) in 5 ml *n*-Hexan wurden zu einer Lösung von 0.235 g (0.5 mmol) Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**2-py**) in 10 ml *n*-Hexan gegeben, wodurch sich die Lösung orange färbte und ein grüner Niederschlag ausfiel. Aus der filtrierten Lösung bildeten sich bei 8 °C Kristalle von **19-Cy,Cy**, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Einkristalle, die sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten, wurden durch langsame Sublimation bei 10⁻³ mbar und 120 °C erhalten. C₃₁H₅₀N₂Si₂Zr (598.14 g·mol⁻¹).

Ausbeute:	0.221 g (0.037 mmol, 74 %).
Schmp.:	157 °C (Zers.).
EA:	ber.: C: 62.25, H: 8.34, N: 4.68; gef.: C: 55.13, H: 8.29, N: 4.68. Selbst bei Anwesenheit von V ₂ O ₅ konnte kein korrekter Kohlenstoffgehalt ermittelt werden.
IR:	(ATR, 16 Scans, 297 K): 3097 (w), 2958 (w), 2923 (m), 2849 (m), 2664 (w), 1766 (m), 1586 (m), 1463 (w), 1446 (m), 1358 (w), 1338 (m), 1257 (s), 1245 (w), 1234 (w), 1181 (m), 1094 (s), 1011 (s), 979 (w), 938 (m), 882 (m), 837 (m), 780 (s), 752 (w), 685 (m), 648 (m), 623 (w), 595 (w), 532 (w) cm ⁻¹ .
NMR:	(300 MHz, 300 K, C ₆ D ₆): ¹ H: δ = 0.46 (s, 9H, SiMe ₃), 0.48 (s, 9H, SiMe ₃), 1.81-0.85 (m, 22H, Cy), 5.42 (s, 5H, Cp), 5.61 (s, 5H, Cp). ¹³ C: δ = 1.9 (C-SiMe ₃), 1.9 (N-SiMe ₃), 26.2 (CH ₂ (Cy)), 26.6 (CH ₂ (Cy)), 26.8 (CH ₂ (Cy)), 27.2 (CH ₂ (Cy)), 27.4 (CH ₂ (Cy)), 27.9 (CH ₂ (Cy)), 35.9 (CH (Cy)), 37.4 (CH (Cy)), 103.5 (Cp), 105.5 (Cp), 109.4 (Zr-C(SiMe ₃)=), 112.4 (=C-(N) ₂), 134.8 (=C=), ²⁹ Si: δ = -8.07 (SiMe ₃), -3.50 (SiMe ₃).
MS:	<i>m/z</i> (CI, <i>iso</i> -Butan): 596 (100) [M] ⁺ , 427 (9) [M-NCy-SiMe ₃ +H] ⁺ , 377 (83) [M-Cp ₂ Zr+H] ⁺ , 303 (17) [M-Cp ₂ Zr-SiMe ₃] ⁺ , 207 (14) [CyNC ₃ SiMe ₃ +H] ⁺ , 171 (29) [C ₂ (SiMe ₃) ₂ +H] ⁺ , 73 (9) [SiMe ₃] ⁺ .

4.3.9 Cp₂Zr{Me₃SiC=C=C[N(SiMe₃)(^{*i*}Pr)]-N(^{*i*}Pr)} (19-^{*i*}Pr,^{*i*}Pr)

Aus Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (2-py):

Zu einer Lösung von 0.235 g (0.5 mmol) Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**2-py**) 10 ml *n*-Hexan wurden 0.063 g (0.08 ml, 0.5 mmol) 1,3-*N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid (**11-^{*i*}Pr,^{*i*}Pr**) tropfenweise zugegeben, wobei die Farbe der Reaktionsmischung von violett zu orange wechselte. Die Lösung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, um die Reaktion zu vervollständigen, und anschließend filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde aus einer Mischung von *n*-Hexan, Diethylether und THF bei -78 °C umkristallisiert, wodurch sich **19-^{*i*}Pr,^{*i*}Pr** als gelbes Pulver bildete, das abfiltriert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.224 g (0.432 mmol, 86 %).

Aus Cp₂Zr(thf)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (2-thf):

Tropfenweise wurden 0.063 g (0.08 ml, 0.5 mmol) 1,3-*N,N'*-Di-*iso*-propylcarbodiimid (**11-ⁱPr,ⁱPr**) zu einer Lösung von 0.232 g (0.5 mmol) Cp₂Zr(thf)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**2-thf**) in 10 ml THF gegeben, wodurch sie sich orange färbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand vollständig getrocknet. Nach dem Extrahieren mit 8 ml *n*-Hexan bildete sich bei -78 °C ein gelber Niederschlag von **19-ⁱPr,ⁱPr**, der isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. C₂₅H₄₂N₂Si₂Zr (518.01 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.189 g (0.359 mmol, 72 %).

Schmp.: 109 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 57.97, H: 8.17, N: 5.41; gef.: C: 58.28, H: 8.12, N: 5.34.

IR: (Nujol, 297 K): 3103 (w), 2959 (m), 1770 (m), 1578 (w), 1306 (m), 1264 (m), 1174 (m), 1152 (m), 1020 (m), 841 (m), 784 (m) cm⁻¹.

NMR: (300 MHz, 297 K, C₆D₆): ¹H: δ = 0.44 (s, 9H, SiMe₃) 0.45 (s, 9H, SiMe₃), 1.04-1.12 (m, 9H, CH₃ (ⁱPr)), 1.40 (m, 3H, CH₃ (ⁱPr)), 3.07 (m, 1H, CH (ⁱPr)), 3.97 (m, 1H, CH (ⁱPr)), 5.37 (s, 5H, Cp), 5.59 (s, 5H, Cp). ¹³C: δ = 1.8 (SiMe₃), 4.1 (SiMe₃), 24.6 (CH₃ (ⁱPr)), 24.7 (CH₃ (ⁱPr)), 25.8 (CH₃ (ⁱPr)), 26.0 (CH₃ (ⁱPr)), 47.4 (CH (ⁱPr)), 48.8 (CH (ⁱPr)), 103.5 (Cp), 105.5 (Cp) 106.8 (Zr-C(SiMe₃)=), 111.0 (=C-(N)₂), 134.2 (=C=). ²⁹Si: δ = -7.92 (SiMe₃), 3.16 (SiMe₃).

MS: *m/z* (EI): 516 (36) [M]⁺, 473 (21) [M-ⁱPr]⁺, 289 (24) [Cp₂Zr(CNⁱPr)]⁺, 220 (100) [Cp₂Zr]⁺, 155 (91) [CpZr]⁺.

4.3.10 Cp₂Zr{Me₃SiC=C=C[N(SiMe₃)(^pTol)]-N(^pTol)} (19-^pTol,^pTol)

Aus Cp₂Zr(thf)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (2-thf):

Zu einer Lösung von 0.232 g (0.5 mmol) Cp₂Zr(thf)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**2-thf**) in 5 ml THF wurden 0.111 g (0.5 mmol) 1,3-*N,N'*-Di-*para*-tolylcarbodiimid (**11-^pTol,^pTol**) in 5 ml THF getropft, wobei sie sich von violett nach orange färbte. Die Mischung wurde 6 Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach dem Filtrieren und Abkühlen auf -40 °C fiel ein gelber Feststoff aus, der isoliert und mit kaltem THF gewaschen

wurde. Eine anschließende Umkristallisation aus THF ergab gelbe Kristalle von **19-^pTol,^pTol**, die abfiltriert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden aus THF-*d*₈ erhalten.

Ausbeute: 0.198 g (0.322 mmol, 65 %).

Aus Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**2-py**):

In 5 ml *n*-Hexan wurden 0.111 g (0.5 mmol) 1,3-*N,N'*-Di-*para*-tolylcarbodiimid (**11-^pTol,^pTol**) gelöst und zu 0.235 g (0.5 mmol) Cp₂Zr(py)(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**2-py**) in 10 ml *n*-Hexan gegeben. Nach dem Filtrieren der orangefarbenen Lösung und dem Abkühlen auf -78 °C fiel ein gelber Niederschlag von **19-^pTol,^pTol** aus, der isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. C₃₃H₄₂N₂Si₂Zr (614.09 g mol⁻¹).

Ausbeute: 0.188 g (0.306 mmol, 61 %).

Schmp.: 217 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 64.54, H: 6.89, N: 4.56; gef.: C: 61.13, H: 6.94, N: 4.52. Aufgrund unvollständiger Verbrennung konnte kein korrekter Kohlenstoffwert bestimmt werden.

IR: (ATR, 16 Scans, 297 K): 3020 (w), 2960 (m), 2919 (w), 2897 (w), 2860 (w), 2728 (w), 1775 (m), 1726 (m), 1588 (m), 1549 (m), 1502 (s), 1440 (m), 1408 (w), 1357 (m), 1302 (w), 1282 (w), 1258 (s), 1203 (w), 1168 (w), 1091 (m), 1012 (s), 833 (w), 786 (s), 751 (w), 719 (w), 687 (m), 631 (m), 615 cm⁻¹.

NMR: (300 MHz, 300 K, THF-*d*₈): ¹H: δ = 0.26 (s, 9H, C-SiMe₃), 0.33 (s, 9H, N-SiMe₃), 2.19 (s, 3H, CH₃ (^pTol)), 2.34 (s, 3H, CH₃ (^pTol)), 5.36 (s, 5H, Cp), 5.47 (s, 5H, Cp), 6.68 (m, 2H, CH (^pTol)), 6.82 (m, 2H, CH (^pTol)), 6.95 (m, 2H, CH (^pTol)), 7.10 (m, 2H, CH (^pTol)). ¹³C: δ = 1.5 (C-SiMe₃), 1.9 (N-SiMe₃), 20.8 (CH₃ (^pTol)), 20.8 (CH₃ (^pTol)), 105.1 (Cp), 106.2 (Cp), 114.6 (^qC), 121.9 (CH (^pTol)), 129.0 (CH (^pTol)), 129.8 (CH (^pTol)), 130.5 (^qC), 131.4 (CH (^pTol)), 133.3 (^qC), 135.3 (^qC), 141.8 (^qC), 143.9 (^qC), 150.4 (^qC). ²⁹Si: δ = -7.13 (SiMe₃), 7.04 (SiMe₃).

MS: m/z (CI, *iso*-Butan): 612 (11) $[M]^+$, 395 (100) $[M-Cp_2Zr+H_2+H]^+$, 393 (73) $[M-Cp_2Zr+H]^+$, 323 (15) $[M-Cp_2Zr-SiMe_3+H_2+H]^+$, 225 (41) $[C(N^pTol)_2+H_2+H]^+$.

4.3.11 $Cp_2Zr(\eta^2-Me_3SiNSiMe_3)$ (**21-Zr**)

Zu einer Lösung von 0.235 g (0.5 mmol) $Cp_2Zr(py)(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)^{19}$ (**2-py**) in 5 ml *n*-Hexan wurden 0.103 g (0.12 ml, 0.5 mmol) 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid gegeben, woraufhin sich die Lösung rot färbte. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand getrocknet und in 1 ml *n*-Hexan gelöst. Bei -78 °C bildeten sich orangefarbene Kristalle von **21-Zr**, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $C_{16}H_{28}N_2SSi_2Zr$ (427.87 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.149 g (0.348 mmol, 70 %).

Schmp.: 57-59 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 44.91, H: 6.60, N: 6.55, S: 7.49; gef.: C: 44.72, H: 6.84, N: 5.97, S: 6.91.

IR: (ATR, 32 Scans, 297 K): 2952 (w), 2896 (w), 1439 (w), 1400 (w), 1244 (m), 1094 (w), 1014 (m), 912 (m), 826 (s), 785 (vs), 745 (s), 647 (s), 596 (m) cm⁻¹.

NMR: (300 MHz, 297 K, C₆D₆): ¹H: δ = 0.21 (s, 18H, SiMe₃), 5.75 (s, 10H, Cp). ¹³C: δ = 1.7 (SiMe₃), 108.1 (Cp). ²⁹Si: δ = 5.98 (SiMe₃).

MS: m/z (EI): 426 (100) $[M]^+$, 353 (10) $[M-SiMe_3]^+$, 220 (17) $[Cp_2Zr]^+$.

4.3.12 Reaktion von $Cp^*_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ (**3-Ti**) mit 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid zu **22**, **23**, **24** und **25**

In 10 ml *n*-Hexan wurden 0.345 g (0.706 mmol) $Cp^*_2Ti(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ (**3-Ti**) gelöst, anschließend 0.145 g (0.17 ml, 0.706 mmol) 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid¹⁰³ zugegeben und 5 Tage bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die rote Lösung bei 0 °C eingengt und die verbliebenen flüchtigen Bestandteile bei 70 °C und 0.1 mbar abdestilliert, was ein Gemisch aus *n*-Hexan, Bis(trimethylsilyl)acetylen und 1,3-*N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid und Tetramethylfulven (**24**) ergab. $C_{10}H_{14}$ (134.22 g·mol⁻¹).

Das Rohprodukt wurde in 2 ml *n*-Hexan aufgenommen und die erhaltene Lösung auf -78 °C abgekühlt, wobei gelbe Kristalle von **22** ausfielen, die abfiltriert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. C₃₂H₆₈N₄S₄Si₄Ti₂ (845.25 g·mol⁻¹).

Die Mutterlauge wurde erneut bei -78 °C gelagert, wodurch sich orangefarbene Kristalle von **23** bildeten, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. C₂₂H₅₂N₄SSi₄Ti (564.95 g·mol⁻¹).

Aus der Restlösung bildete sich anschließend bei -78 °C ein brauner Niederschlag von **25**, der abfiltriert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. C₂₀H₃₀S₃Ti (414.51 g·mol⁻¹).

Einkristalle von **23** und **24** (co-kristallisiert mit Bis(trimethylsilyl)acetylen), die sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten, wurden aus der Reaktionslösung bei -78 °C erhalten.

[Cp*(NHSiMe₃)Ti(μ-N(SiMe₃)SS)]₂ (**22**):

Ausbeute: 0.090 g (0.106 mmol, 30 % bezogen auf Ti).

Schmp.: 125-127 °C (Zers.).

EA: ber. für C₃₂H₆₈N₄S₄Si₄Ti₂·0.25C₆H₁₄: C: 46.94, H: 8.62, N: 6.35, S: 14.53, gef.: C: 46.56, H: 8.32, N: 6.01, S: 14.78.

IR: (ATR, 32 Scans, 297 K): 3329 (w), 2951 (m), 2903 (m), 1434 (w), 1376 (w), 1242 (s), 1158 (w), 1058 (w), 933(m), 826 (s), 746 (m), 657 (m) cm⁻¹.

NMR: (300 MHz, 297 K, C₆D₆): ¹H: δ = 0.41 (s, 18H, SiMe₃), 0.45 (s, 18H, SiMe₃), 2.01 (s, 30H, C₅Me₅), 7.84 (s, 2H, NH). ¹³C: δ = 2.4 (SiMe₃), 2.6 (SiMe₃), 13.1 (C₅Me₅), 121.6 (C₅Me₅).

MS: *m/z* (EI): 844 (7) [M]⁺, 677 (24) [M-Cp*-S]⁺, 542 (5) [M-2Cp*-S]⁺, 422 (100) [M/2]⁺, 390 (28) [M/2-S]⁺, 336 (5) [M/2-NSiMe₃]⁺, 134 (18) [Cp*-H]⁺.

Cp*(NHSiMe₃)Ti{η²-(Me₃Si)N-S[N(SiMe₃)₂]-N(SiMe₃)} (**23**):

Ausbeute: 0.032 g (0.057 mmol, 8 % bezogen auf Ti).

Aufgrund der geringen Substanzmenge war weder eine Schmelzpunktbestimmung noch eine Elementaranalyse möglich.

- IR: (ATR, 32 scans, 297 K): 3339 (w), 2952 (m), 2902 (m), 1434 (w), 1377 (w), 1243 (s), 1162 (m), 1055 (m), 984 (m), 936 (m), 893 (s), 826 (s), 747 (s), 661 (m), 600 (m) cm^{-1} .
- NMR: (300 MHz, 297 K, C_6D_6): ^1H : $\delta = 0.05$ (s, 9H, SiMe_3), 0.35 (s, 18H, SiMe_3), 0.44 (s, 9H, SiMe_3), 2.01 (s, 15H, C_5Me_5), 6.73 (s, 1H, NH). ^{13}C : 2.8 (SiMe_3), 2.9 (SiMe_3), 3.4 (SiMe_3), 12.9 (C_5Me_5), 122.5 (C_5Me_5).
- MS: m/z (EI): 564 (2) $[\text{M}]^+$, 475 (4) $[\text{M}-\text{NH}_2\text{SiMe}_3]^+$, 430 (4) $[\text{M}-\text{Cp}^*+\text{H}]^+$, 360 (20) $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NHSiMe}_3)_2+\text{H}]^+$, 269 (13) $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)-\text{H}]^+$, 206 (6) $[\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2]^+$, 191 (100) $[\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2-\text{Me}]^+$. HRMS (ESI): m/z : ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{SSi}_4\text{Ti}$: 564.24637 $[\text{M}]^+$, gef.: 564.24786.

Tetramethylfulven (24)¹⁰⁶:

- NMR: (300 MHz, 297 K, C_6D_6): ^1H : $\delta = 1.69$ (s, 6H, CH_3), 1.84 (s, 6H, CH_3), 5.33 (s, 2H, CH_2). ^{13}C : 9.4 (CH_3), 11.2 (CH_3), 109.8 ($\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 123.7 ($\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 138.7 (^qC), 155.4 (^qC).

$\text{Cp}^*_2\text{TiS}_3$ (25)¹¹²:

- Ausbeute: ca. 0.005 g (ca. 2 % bezogen auf Ti).
- NMR: (300 MHz, 297 K, C_6D_6): ^1H : $\delta = 1.83$ (s, C_5Me_5).
- MS: m/z (EI): 414 (45) $[\text{M}]^+$, 382 (35) $[\text{M}-\text{S}]^+$, 349 (40) $[\text{M}-2\text{S}-\text{H}]^+$, 318 (15) $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^+$, 279 (100) $[\text{M}-\text{Cp}^*]^+$, 247 (18) $[\text{M}-\text{Cp}^*-\text{S}]^+$, 214 (29) $[\text{M}-\text{Cp}^*-2\text{S}-\text{H}]^+$.

4.3.13 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (26-thf)

Zu einer Lösung von 0.232 g (0.5 mmol) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)^{19}$ (**2-thf**) in 5 ml THF wurden 0.091 g (0.5 mmol) Azobenzen in 5 ml THF gegeben und die Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen, um die Reaktion zu vervollständigen. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand in einer Mischung von THF und Diethylether aufgenommen, aus der sich bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ orangefarbene Kristalle von **26-thf** bildeten, die isoliert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Umkristallisieren aus einer Mischung von THF und *n*-Hexan nach einem Monat bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OZr}$ ($475.74\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).¹⁴

Ausbeute: 0.218 g (0.458 mmol, 92 %).

EA: ber.: C: 65.64, H: 5.93, N: 5.89; gef.: C: 61.24, H: 5.56, N: 6.10. Eine vollständige Verbrennung durch Zugabe von V_2O_5 konnte aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Probe nicht erreicht werden.

NMR: (300 MHz, 297 K, THF- d_8): ^1H : $\delta = 1.78$ (m, 4H, thf), 3.63 (m, 4H, thf), 5.96 (s, 10H, Cp), 6.41 (m, 2H, CH (Ph)), 6.49 (m, 4H, CH (Ph)), 6.99 (m, 4H, CH (Ph)). ^{13}C : $\delta = 26.3$ (CH_2), 68.2 (CH_2), 112.2 (Cp), 115.5 (CH (Ph)), 115.6 (CH (Ph)), 128.6 (CH (Ph)), 162.5 ($^{\text{q}}\text{C}$ (Ph)).

4.3.14 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (**26-py**)

Zu einer Lösung von 0.111 g (0.236 mmol) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)^{19}$ (**2-py**) in 5 ml Toluol wurden 0.043 g (0.236 mmol) Azobenzen in 5 ml Toluol gegeben. Die Lösung wurde 18 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Die flüchtigen Bestandteile wurden vollständig im Vakuum entfernt und der braune Rückstand in 5 ml Toluol aufgenommen. Bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden orangefarbene Kristalle von **26-py** erhalten, die isoliert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Zr}$ ($482.73\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).¹⁴

Ausbeute: 0.078 g (0.162 mmol, 68 %).

EA: ber.: C: 67.18, H: 5.22, N: 8.70; gef.: C: 67.24, H: 5.71, N: 8.38.

NMR: (400 MHz, 273 K, CD_2Cl_2): ^1H : $\delta = 5.66$ (s, 5H, Cp), 5.98 (s, 5H, Cp), 6.19 (m, 2H, CH (Ar)), 6.39 (m, 2H, CH (Ar)), 6.52 (m, 1H, CH (Ar)), 6.89 (m, 3H, CH (Ar)), 7.05 (m, 1H, CH (Ar)), 7.22 (m, 1H, CH (Ar)), 7.62 (m, 2H, CH (Ar)), 8.03 (m, 1H, CH (Ar)), 9.15 (m, 2H, CH (Ar)). Bei Raumtemperatur zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren breite Banden.

4.3.15 (*rac*-*ebthi*)Ti(η^2 -PhN₂Ph) (27-Ti)

Zu einer Lösung von 0.241 g (0.5 mmol) (*rac*-*ebthi*)Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**4-Ti**) in 5 ml Toluol wurde unter Rühren eine Lösung von 0.091 g (0.5 mmol) Azobenzen in 5 ml Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wurde 6 Tage bei 100 °C gerührt, das Lösungsmittel anschließend vollständig abdestilliert und der erhaltene Rückstand mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen, um noch vorhandene Ausgangsstoffe zu entfernen. Der braune Feststoff wurde aus Toluol bei -78 °C umkristallisiert, wobei **27-Ti** ausfällt, das isoliert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. C₃₂H₃₄N₂Ti (494.49 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.220 g (0.445 mmol, 89 %).

Schmp.: 230-232 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 77.72, H: 6.93, N: 5.67; gef.: C: 77.84, H: 7.22, N: 5.64.

IR: (Nujol, 297 K): 3045 (w), 2722 (w), 1578 (m), 1302 (w), 1252 (s), 1165 (m), 872 (w), 812 (m), 749 (s) cm⁻¹.

NMR: (300 MHz, 297 K, C₆D₆): ¹H: δ = 1.26 (m, 8H, CH₂), 1.62-1.71 (m, 2H, CH₂), 2.02-2.12 (m, 4H, CH₂), 2.57-2.74 (m, 6H, CH₂), 5.20 (d, ³J_{HH} = 3.2 Hz, 2H, CH (*ebthi*)), 6.50 (m, 2H, CH (Ph)), 6.78 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 2H, CH (*ebthi*)), 6.82 (m, 2H, CH (Ph)), 6.89 (m, 2H, CH (Ph)), 7.19 (m, 2H, CH (Ph)), 7.39 (m, 2H, CH (Ph)). ¹³C: δ = 22.9 (CH₂), 23.1 (CH₂), 24.3 (CH₂), 24.7 (CH₂), 28.0 (CH₂), 106.6 (CH (*ebthi*)), 111.3 (CH (Ph)), 117.9 (CH (Ph)), 119.6 (CH (Ph)), 121.2 (CH (*ebthi*)), 124.5 (^qC (*ebthi*)), 128.8 (CH (Ph)), 129.0 (CH (Ph)), 129.4 (^qC (*ebthi*)), 130.4 (^qC (*ebthi*)), 160.5 (^qC (Ph)).

MS: *m/z* (EI): 494 (52) [M]⁺, 402 (10) [M-PhNH]⁺, 312 (100) [*ebthi*Zr]⁺, 262 (10) [*ebthi*-2H]⁺, 182 (28) [PhN₂Ph]⁺.

4.3.16 (*rac*-*ebthi*)Zr(η^2 -PhN₂Ph) (27-Zr)

Zu einer Lösung von 0.263 g (0.5 mmol) (*rac*-*ebthi*)Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**4-Zr**) in 5 ml Toluol wurde unter Rühren eine Lösung von 0.091 g (0.5 mmol) Azobenzen in 5 ml Toluol getropft, wodurch sich die Lösung dunkelblau färbte. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert und der

erhaltene Rückstand zweimal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen, um noch vorhandene Ausgangsstoffe zu entfernen. Der verbleibende Feststoff wurde in 5 ml Toluol gelöst. Bei -78 °C bildeten sich violette rautenförmige Kristalle von **27-Zr**, die mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. C₃₂H₃₄N₂Zr (537.85 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.180 g (0.335 mmol, 67 %).

Schmp.: 219-222 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 71.46, H: 6.37, N: 5.21; gef.: C: 71.66, H: 6.72, N: 4.98.

IR: (Nujol, 297 K): 1580 (m), 1301 (m), 1253 (m), 1164 (w), 989 (w), 749 (m) cm⁻¹.

NMR: (300 MHz, 297 K, C₆D₆): ¹H: δ = 1.17-1.34 (m, 4H, CH₂), 1.45 (m, 4H, CH₂), 1.87 (m, 2H, CH₂), 2.01 (m, 2H, CH₂), 2.11-2.17 (m, 2H, CH₂), 2.71-2.77 (m, 6H, CH₂), 5.28 (d, ³J_{HH} = 3.2 Hz, 2H, CH (ebthi)), 6.25 (d, ³J_{HH} = 3.1 Hz, 2H, CH (ebthi)), 6.71 (m, 2H, CH (Ph)), 6.84-6.90 (m, 4H, CH (Ph)), 7.22 (m, 2H, CH (Ph)), 7.37 (m, 2H, CH (Ph)). ¹³C: δ = 23.2 (CH₂), 23.4 (CH₂), 24.0 (CH₂), 24.3 (CH₂), 27.8 (CH₂), 108.4 (CH (ebthi)), 112.3 (CH (Ph)), 116.3 (CH (Ph)), 117.6 (CH (Ph)), 118.1 (CH (ebthi)), 124.6 (^qC (ebthi)), 128.5 (CH (Ph)), 129.3 (^qC (ebthi)), 129.4 (CH (Ph)), 129.7 (^qC (ebthi)), 160.0 (^qC (Ph)).

MS: *m/z* (EI): 536 (2) [M]⁺, 355 (2) [MH-N₂Ph₂]⁺, 182 (41) [PhN₂Ph]⁺.

4.3.17 Cp₂Ti(μ-NPh)(μ-η¹:η⁵-C₅H₄)TiCp (**28**)

Zu einer Lösung von 0.348 g (1 mmol) Cp₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)¹⁹ (**1**) in 5 ml Toluol wurden 0.091 g (0.5 mmol) Azobenzen in 5 ml Toluol gegeben und die Reaktionsmischung für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf -40 °C abgekühlt, wobei ein rotbrauner Feststoff ausfiel, der abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und in 2 ml warmen Toluol gelöst wurde. Nach 2 Monaten bei -8 °C bildeten sich braune Kristalle von **28**, die abfiltriert, mit kaltem Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. C₂₆H₂₄NTi₂ (446.21 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.029 g (0.065 mmol, 13 %).

Schmp.: 82 °C (Zers.).

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

IR: (Nujol, 297 K): 1578 (m), 1260 (m), 1016 (m), 800 (m), 755 (w) cm^{-1} .

MS: m/z (EI): 446 (36) $[\text{M}]^+$, 381 (37) $[\text{M-Cp}]^+$, 305 (4) $[\text{MH-C}_6\text{H}_5]^+$, 238 (3) $[\text{M-2Cp-C}_6\text{H}_6]^+$, 178 (100) $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+$, 113 (16) $[\text{CpTi}]^+$. HRMS (ESI): m/z : ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NTi}_2$: 446.08622 $[\text{M}]^+$, gef.: 446.08507.

4.3.18 Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3-Ti**) mit Azobenzen zu **29**, **30** und **31**

Zu einer Lösung von 0.244 g (0.5 mmol) $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)^{19}$ (**3-Ti**) in 5 ml *n*-Hexan wurde eine Lösung von 0.091 g (0.5 mmol) Azobenzen in 5 ml *n*-Hexan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 Tage bei 50 °C gerührt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbte. Beim langsamen Abkühlen auf 8 °C fielen dunkelrote würfelförmige Kristalle von **31** aus, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $\text{C}_{38}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{Ti}_2$ ($639.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die Mutterlauge wurde auf -20 °C abgekühlt, wodurch sich dunkelrote Kristalle von **30** bildeten, die ebenfalls abfiltriert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Einkristalle von **30**, die sich für die Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten, wurden durch Umkristallisieren aus Toluol erhalten. $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Ti}_2$ ($732.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Anschließendes Abkühlen der Restlösung auf -78 °C ergab dunkelgrüne Kristalle der Verbindung **29**, die isoliert, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Ti}$ ($500.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-PhN}_2\text{Ph})$ (**29**):

Ausbeute: 0.083 g (0.164 mmol, 33 %).

Schmp.: 86-90 °C (Zers.)

EA: ber.: C: 76.79, H: 8.05, N: 5.60; gef.: C: 76.74, H: 8.01, N: 5.74.

IR: (ATR, 32 Scans, 297 K): 3050 (w), 2960 (w), 2902 (m), 2852 (w), 1586 (m), 1476 (m), 1435 (m), 1259 (m), 1071 (m), 1017 (m), 746 (s), 689 (s) cm^{-1} .

MS m/z (EI): 500 (1) $[M]^+$, 423 (1) $[M-Ph]^+$, 317 (9) $[Cp^*_2Ti-H]^+$, 134 (19) $[Cp^*-H]^+$, 93 (19) $[PhNH_2]^+$.

$[Cp^*(NHPh)Ti(\mu-NPh)]_2$ (**30**):

Ausbeute: 0.019 g (0.026 mmol, 10 %).

Schmp.: 222 °C (Zers.).

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

IR: (ATR, 32 Scans, 297 K): 3458 (w), 3370 (w), 2907 (m), 2853 (w), 1588 (m), 1486 (m), 1471 (m), 1464 (m), 1273 (s), 1024 (m), 858 (m), 777 (s), 764 (s), 748 (s), 693 (m) cm^{-1} .

NMR: (400 MHz, 297 K, C_6D_6): 1H : δ = 1.71 (s, 30H, C_5Me_5), 6.74-6.80 (m, 6H, CH (Ph)), 6.92 (m, 2H, CH (Ph)), 7.12 (m, 5H, CH (Ph)), 7.18 (m, 3H, CH (Ph)), 7.39 (m, 4H, CH (Ph)), 8.29 (s, 2H, NH). ^{13}C : δ = 11.6 (C_5Me_5), 118.7 (CH (Ph)), 118.8 (CH (Ph)), 122.4 (C_5Me_5), 122.9 (CH (Ph)), 123.5 (CH (Ph)), 128.6 (CH (Ph)), 129.3 (CH (Ph)), 155.5 (qC (Ph)), 157.0 (qC (Ph)).

MS: m/z (EI): 732 (4) $[M]^+$, 640 (83) $[M-PhNH]^+$, 546 (75) $[M-2PhNH_2]^+$, 505 (48) $[M-Cp^*-PhNH]^+$, 273 (13) $[Cp^*TiNPh]^+$, 93 (100) $[PhNH_2]^+$. HRMS (ESI): m/z : ber. für $C_{44}H_{52}N_4Ti_2$: 732.31454 $[M]^+$, gef.: 732.31147.

$Cp^*Ti(\mu-NPh)_3TiCp^*$ (**31**):

Ausbeute: 0.076 g (0.119 mmol, 48 %).

Schmp.: 217 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 71.37, H: 7.09, N: 6.57; gef.: C: 71.70, H: 7.26, N: 6.18.

IR: (Nujol, 297 K): 3050 (w), 1577 (m), 1248 (m), 762(s) cm^{-1} .

NMR: (400 MHz, 297 K, C_6D_6) 1H : δ = 1.62 (s, 30H, C_5Me_5), 6.62 (m, 6H, CH (Ph)), 6.87 (m, 3H, CH (Ph)), 7.33 (m, 6H, CH (Ph)). ^{13}C : δ = 10.8 (C_5Me_5), 116.8 (CH (Ph)), 121.0 (CH (Ph)), 122.1 (C_5Me_5), 128.7 (CH (Ph)), 164.3 (qC (Ph)).

MS: m/z (EI): 640 (100) $[MH]^+$, 546 (79) $[M-PhNH_2]^+$, 505 (67) $[M-Cp^*]^+$, 273 (14) $[Cp^*TiNPh]^+$, 134 (9) $[Cp^*-H]^+$, 93 (51) $[PhNH_2]^+$.

5 Literaturverzeichnis

- [1] G. P. Chiusoli, P. M. Maitlis, *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**.
- [2] I. Marek, *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, Wiley VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [3] a) K. Nomura, J. Liu, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7666-7682; b) M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711-4740.
- [4] L. L. Böhm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162-5183; b) *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010-5030.
- [5] F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104-114.
- [6] a) R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1111-1124; b) S. Hernandez, M. M. Kirchhoff, S. G. Swartz, R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4907-4910; c) L. Fitjer, U. Kliebisch, D. Wehle, S. Modaressi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1661-1664.
- [7] a) G. Wittig, V. Wahl, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 492; b) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 479-483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 415-419; c) X.-S. Ye, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1940-1954.
- [8] J.-H. Liu, H.-W. Chan, F. Xue, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1630-1634.
- [9] W. Ando, F. Hojo, S. Sekigawa, N. Nakayama, T. Shimizu, *Organometallics* **1992**, *11*, 1009-1011.
- [10] a) U. Rosenthal, Vladimir V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, Vladimir B. Shur, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4739-4749; b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884-900.
- [11] Ausgewählte Beispiele: a) Ohashi, M. Ikawa, S. Ogoshi, *Organometallics* **2011**, *30*, 2765-2774; b) T. Li, J. J. García, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2010**, *29*, 2430-2445; c) Y. Arikawa, T. Asayama, K. Itatani, M. Onishi, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2008**, *130*, 10508-10509; d) A. B. Jackson, C. K. Schauer, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10628-10629; e) D. Churchill, J. H. Shin, T. Hascall, J. M. Hahn, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, *18*, 2403-2406; f) T. C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2017-2019.
- [12] D. M. Hankin, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1309-1321; und darin zitierte Literatur.
- [13] J. C. J. Bart, I. W. Bassi, F. C. Gianfranco, M. Calcaterra, *Gazz. Chim. Ital.* **1980**, *110*, 423-436.
- [14] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 13-47.
- [15] L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1990**, *9*, 75-80.
- [16] a) S. Yamazaki, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *366*, 1-18; b) N. Suzuki, D. Hashizume, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1307-1326; c) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 719-728; d) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456-471; und darin zitierte Literatur.
- [17] a) G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 66-67; b) G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, M. Mellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1398-1403.
- [18] E. D. Jemmis, S. Roy, V. V. Burlakov, H. Jiao, M. Klahn, S. Hansen, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 76-81.
- [19] Synthesevorschriften: a) **1** und **3-Ti**: V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197-206; b) **2-thf**: U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1228-1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1193-1195; c) **2-py**: U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 77-83; d) **3-Zr**: J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, L. Petrusová, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach,

- Organometallics* **1996**, *15*, 3752-3759; e) 4-M: C. Lefeber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, *15*, 3486-3490.
- [20] L. G. McCullough, M. L. Listemann, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6729-6730.
- [21] L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. C. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987-5998.
- [22] M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadiu, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4886-4889; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4792-4795.
- [23] S. Roy, E. D. Jemmis, A. Schulz, T. Beweries, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.201200148.
- [24] a) E. D. Jemmis, K. T. Giju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6952-6964; b) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, K. T. Giju, *Organometallics* **2002**, *21*, 2254-2261.
- [25] U. Rosenthal, P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119-129; und darin zitierte Literatur.
- [26] P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, N. Peulecke, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, V. Francke, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 125-132.
- [27] M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2005**, *24*, 3047-3052.
- [28] Literaturstellen ab 2011: a) N. Suzuki, K. Nishimura, N. Ohara, M. Nishiura, Y. Masuyama, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4321-4326; b) N. Suzuki, N. Ohara, K. Nishimura, Y. Sakaguchi, S. Nanbu, S. Fukui, H. Nagao, Y. Masuyama, *Organometallics* **2011**, *30*, 3544-3548.
- [29] a) E. D. Jemmis, A. K. Phukan, H. Jiao, U. Rosenthal, *Organometallics* **2003**, *22*, 4958-4965; b) K. C. Lam, Z. Lin, *Organometallics* **2003**, *22*, 3466-3470.
- [30] U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3972-3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3882-3887.
- [31] a) J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2662-2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622-2625; b) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1996-2007.

- [32] a) N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5276-5280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5198-5202; b) N. Suzuki, T. Shimura, Y. Sakaguchi, Y. Masuyama, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1781-1788.
- [33] M. Rosenblum, N. Brawn, B. King, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 4421-4425.
- [34] Ausgewählte Beispiele: a) E. Delgado, E. Hernández, A. Nieves, A. Martín, M. J. Recio, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 446-452; b) A. D. Woods, G. Alcalde, V. B. Golovko, C. M. Halliwell, M. J. Mays, J. M. Rawson, *Organometallics* **2005**, *24*, 628-637; c) H. Schottenberger, J. Lukasser, E. Reichel, A. G. Müller, G. Steiner, H. Kopacka, K. Wurst, K. H. Ongania, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 558-576.
- [35] P. Štěpnička, R. Gyepes, I. Císařová, V. Varga, M. Polášek, M. Horáček, K. Mach, *Organometallics* **1999**, *18*, 627-633.
- [36] M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173-180.
- [37] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1 - S19.
- [38] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461-466.
- [39] a) A. Ohff, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 241-244; b) W. Ahlers, B. Temme, G. Erker, R. Fröhlich, F. Zippel, *Organometallics* **1997**, *16*, 1440-1444.
- [40] V. B. Shur, S. Z. Bernadyuk, V. V. Burlakov, V. G. Andrianov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 157-163; und darin zitierte Literatur.
- [41] a) M. J. Eichberg, B. Kayser, P. W. Leonard, O. Š. Miljanić, T. V. Timofeeva, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, A. Yakovenko, Y. Yu, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *369*, 32-39; b) J. Jiao, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17819-17831.
- [42] Raumgruppe *Cc*, monoklin, $a = 17.492(4)$, $b = 18.435(5)$, $c = 10.244(2)$ Å, $\beta = 103.09(2)^\circ$, $V = 3217.5(13)$ Å³, $Z = 4$, 4565 gemessene Reflexe, davon 3182

- symmetrieunabhängig, $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0871$, wR_2 (alle Daten) = 0.2203, 361 Parameter (Oxford Gemini S, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$).
- [43] K. Kaleta, A. Hildebrandt, F. Strehler, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Lang, U. Rosenthal, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [44] Diese Verbindung wurde von V. V. Burlakov nach folgender Vorschrift analog zum Hafniumkomplex synthetisiert: V. V. Burlakov, T. Beweries, V. S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, P. V. Petrovskii, A. Spannenberg, K. A. Lyssenko, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* **2009**, *28*, 2864-2870.
- [45] P. Langer, M. Döring, D. Seyferth, H. Görls, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 573-584.
- [46] M. Enders, J. Fink, V. Maillant, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2281-2288.
- [47] C. J. Elsevier, P. M. Stehouwer, H. Westmijze, P. Vermeer, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1103-1105.
- [48] G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider, H.-U. Wagner, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2961-2996.
- [49] M. A. Fox, C. C. Chen, K. A. Campbell, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 321-326.
- [50] Z. Yuan, G. Stringer, I. R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 115-120.
- [51] V. V. Burlakov, A. Ohff, C. Lefeber, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 967-971.
- [52] a) M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, N. N. Zaitseva, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *650*, 188-197; b) E. Champeil, S. M. Draper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1440-1447; c) R. D. Adams, B. Qu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 303-307; d) R. D. Adams, B. Qu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 271-274; e) R. D. Adams, B. Qu, *Organometallics* **2000**, *19*, 2411-2413.
- [53] a) P. Mathur, S. Chatterjee, A. Das, S. M. Mobin, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 819-823; b) P. Mathur, A. K. Singh, V. K. Singh, P. Singh, R. Rahul, S. M. Mobin, C. Thöne, *Organometallics* **2005**, *24*, 4793-4798; c) Y. Yamada, J. Mizutani, M.

- Kurihara, H. Nishihara, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 80-83; d) A. A. Koridze, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 441, 277-284.
- [54] Vgl. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)_2\text{TiMe}$: J. Pinkas, L. Lukešová, R. Gyepes, I. Císařová, P. Lönnecke, J. Kubišta, M. Horáček, K. Mach, *Organometallics* **2007**, 26, 3100-3110.
- [55] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, 10, 247-423.
- [56] F. Ding, H. Wang, Q. Wu, T. v. Voorhis, S. Chen, J. P. Konopelski, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 6039-6046.
- [57] Vgl. Cp_2ZrMe_2 : W. E. Hunter, D. C. Hrcir, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, 2, 750-755.
- [58] G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 456-457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 463-465; und darin zitierte Literatur.
- [59] a) A. Cano, T. Cuenca, M. Galakhov, G. M. Rodriguez, P. Royo, C. J. Cardin, M. A. Convery, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 17-25; b) F. Heshmatpour, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, 51, 2225-2227; c) V. Varga, K. Mach, J. Hiller, U. Thewalt, P. Sedmera, M. Polášek, *Organometallics* **1995**, 14, 1410-1416; d) H. Lang, S. Blau, B. Nuber, L. Zsolnai, *Organometallics* **1995**, 14, 3216-3223; e) U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, R. Kempe, A. Tillack, V. V. Burlakov, *Organometallics* **1994**, 13, 2903-2906; f) N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 454, C5-C7; g) G. L. Wood, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 382-384.
- [60] a) P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1999**, 18, 2906-2909; b) P.-M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, A. Tillack, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2728-2730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2615-2617.
- [61] a) E. Novarino, I. Guerrero Rios, S. v. d. Veer, A. Meetsma, B. Hessen, M. W. Bouwkamp, *Organometallics* **2011**, 30, 92-99; b) K. E. Kristian, M. Iimura, S. A. Cummings, J. R. Norton, K. E. Janak, K. Pang, *Organometallics* **2009**, 28, 493-498; c) R. Kempe, A. Spannenberg, C. Lefeber, T. Zippel, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **1998**, 213, 791-792; d) D. A. Gately, J. R. Norton, P. A. Goodson, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 986-996; e) S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4486-4494.
- [62] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 738-740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 688-690.
- [63] a) A. D. Schofield, A. Nova, J. D. Selby, C. D. Manley, A. D. Schwarz, E. Clot, P. Mountford, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10484-10497; b) G. A. Vaughan, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7994-8001; c) N. Vujkovic, J. Lloret Fillol, B. D. Ward, H. Wadepohl, P. Mountford, L. H. Gade, *Organometallics* **2008**, *27*, 2518-2528; d) H. Wang, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2005**, *24*, 3772-3779.
- [64] a) Samarium: Z. Du, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7639-7644; b) Wolfram: T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, D. B. Tiedtke, *Polyhedron* **1998**, *17*, 857-867; c) Vanadium: M. Pasquali, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 165-171; d) Nickel: H. Hoberg, J. Korff, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, C20-C22.
- [65] a) Zirkonium: R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, *20*, 1792-1807; b) R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2000**, *19*, 4795-4809.
- [66] a) R. S. Pilato, K. A. Eriksen, E. I. Stiefel, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3799-3800; b) R. S. Pilato, C. E. Housmekerides, P. Jernakoff, D. Rubin, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, *9*, 2333-2341.
- [67] R. Beckhaus, M. Wagner, R. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 253-256.
- [68] a) I. J. Casely, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Organometallics* **2011**, *30*, 4873-4881; b) H. Tsurugi, Z. Qiu, K. Yamamoto, R. Arteaga-Müller, K. Mashima, Z. Xie, *Organometallics* **2011**, *30*, 5960-5964.
- [69] C. Pi, X. Li, L. Zhang, R. Liu, L. Weng, X. Zhou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7632-7634.
- [70] H. Lee, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4490-4493.
- [71] Zirkonium: a) J. Zhang, J. A. Krause, K.-W. Huang, H. Guan, *Organometallics* **2009**, *28*, 2938-2946; b) A. Spannenberg, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, S. Becke, T. Weiss, *Organometallics* **2004**, *23*, 3819-3825; c) D. Thomas,

- W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, *17*, 2096-2102; d) J. Scholz, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 803-809.
- [72] Titan: J. Scholz, S. Kahlert, H. Görls, *Organometallics* **1998**, *17*, 2876-2884.
- [73] M. A. Bach, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 4592-4597.
- [74] Ausgewählte Beispiele: a) A. C. Benjamin, A. S. P. Frey, M. G. Gardiner, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 776-780; b) G. Greidanus-Strom, C. A. G. Carter, J. M. Stryker, *Organometallics* **2002**, *21*, 1011-1013; c) J. Scholz, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, H. Görls, R. Weimann, H. Schumann, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 243-259; d) T. Zippel, P. Arndt, A. Ohff, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, *17*, 4429-4437.
- [75] G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, E. Raabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2400-2405.
- [76] B. Hessen, J. Blenkins, J. H. Teuben, G. Helgesson, S. Jagner, *Organometallics* **1989**, *8*, 830-835.
- [77] O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger, A. Schulz, W. W. Seidel, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9469-9473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9282-9285.
- [78] M. Hähnel, M. Ruhmann, O. Theilmann, K. Kaleta, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [79] Vgl. $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Ti}^t\text{Bu}]_2$: D. L. Thorn, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 357-363.
- [80] a) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, J. Wang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10022-10030; b) M. Deng, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, *Chem. Commun.* **2004**, 2742-2743.
- [81] C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2006**, 392-394.
- [82] a) Magnesium: S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754-1757; b) Molybdän: H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, I. Bernal, E. Raabe, *J. Organomet.*

- Chem.* **1989**, 362, 95-103; c) Eisen: J. Doherty, A. R. Manning, F. S. Stephens, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3332-3335.
- [83] Ausgewählte Beispiele: a) M. Stollenz, D. Walther, L. Böttcher, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2701-2708; b) L. Böttcher, D. Walther, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1208-1216; c) D. Walther, T. Döhler, N. Theysen, H. Görls, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2049-2060; d) F. Gerstner, W. Schwarz, H. D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 33-47.
- [84] a) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4740-4742; b) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 349-355.
- [85] P. Schinnerling, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 41-45.
- [86] W. C. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 761-763.
- [87] A. Williams, I. T. Ibrahim, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 589-636.
- [88] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) Y. A. Wasslen, E. Tois, S. Haukka, K. A. Kreisel, G. P. A. Yap, M. D. Halls, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1976-1982; b) T. K. Panda, H. Tsurugi, K. Pal, H. Kaneko, K. Mashima, *Organometallics* **2010**, 29, 34-37; c) H. Shen, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2007**, 26, 2694-2704; d) C. J. Carmalt, A. C. Newport, S. A. O'Neill, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 615-619.
- [89] Titan: S. C. Dunn, P. Mountford, D. A. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 293-304.
- [90] Zirkonium: a) S. A. Blum, V. A. Rivera, R. T. Ruck, F. E. Michael, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, 24, 1647-1659; b) R. L. Zuckerman, S. W. Krska, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 751-761; c) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1993**, 12, 3705-3723.
- [91] H. M. Hoyt, F. E. Michael, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1018-1019.
- [92] Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 10.1123(6)$, $b = 12.0096(5)$, $c = 21.204(2)$ Å, $\beta = 100.322(5)^\circ$, $V = 2533.5(2)$ Å³, $Z = 4$, 4690 gemessene Reflexe, davon 4690 symmetrieunabhängig, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0996, wR_2 (alle Daten) = 0.2744, 254

- Parameter; es wurde eine Zwillingsverfeinerung durchgeführt, wonach der Anteil der zweiten Domäne ca. 20 % beträgt.
- [93] W. Kirmse, W. Konrad, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 682-683; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 661-662.
- [94] a) Nickel: B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 4660-4668; b) Platin: C. Müller, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1190-1196; c) Hafnium: T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910.
- [95] M. Herberhold, S. Gerstmann, B. Wrackmeyer, H. Borrmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 633-636.
- [96] C. Mahabiersing, W. G. J. de Lange, K. Goubitz, D. J. Stufkens, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 127-139.
- [97] R. Meij, K. Olie, *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, *4*, 515-520.
- [98] H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1411-1414.
- [99] a) M. Limmert, I.-P. Lorenz, J. Neubauer, H. Nöth, T. Habereeder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1593-1597; b) R. Meij, J. Kuyper, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 219-233.
- [100] a) J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 127-138; b) J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, 289-305.
- [101] R. Meij, T. A. M. Kaandorp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 203-211.
- [102] R. Meij, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *144*, 239-253.
- [103] C. P. Warrens, J. D. Woollins, M. Witt, H. W. Roesky, in *Inorganic Syntheses*, Vol. 25 (Hrsg.: H. R. Allcock), Wiley-Interscience, New York, **1989**, 43-45.
- [104] H. W. Roesky, B. Mainz, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 53-58.
- [105] T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* **1989**, *8*, 2836-2843.

- [106] S. Döring, G. Erker, *Synthesis* **2001**, 43-45.
- [107] Ausgewählte Beispiele für Reaktionen der Cp-Liganden in Metallacyclopropenen: a) I. M. Piglosiewicz, S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 938-945; b) M. Horáček, P. Štěpnička, J. Kubišta, K. Fejfarová, R. Gyepes, K. Mach, *Organometallics* **2003**, 22, 861-869; c) V. Kupfer, U. Thewalt, I. Tišlerová, P. Štěpnička, R. Gyepes, J. Kubišta, M. Horáček, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 620, 39-50; d) P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Horáček, P. Štěpnička, K. Mach, U. Rosenthal, *Organometallics* **2000**, 19, 2816-2819.
- [108] Ausgewählte Beispiele für Abspaltungen der Cp-Liganden in Metallacyclopropenen: a) P. Arndt, V. V. Burlakov, C. Fischer, D. Heller, M. Klahn, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 837-839; b) P. Arndt, V. V. Burlakov, C. Fischer, D. Heller, M. Klahn, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1452-1454.
- [109] E. Vitz, C. H. Brubaker, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, C16-C18.
- [110] M. Kessler, S. Schüler, D. Hollmann, M. Klahn, T. Beweries, A. Spannenberg, A. Brückner, U. Rosenthal, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [111] Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 10.5872(4)$, $b = 11.4611(5)$, $c = 20.2585(8)$ Å, $\alpha = 103.388(2)$, $\beta = 97.763(2)$, $\gamma = 101.456(2)^\circ$ (Bruker Kappa APEX II Duo, $\lambda = 1.54178$ Å, $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.196$).
- [112] a) P. H. Bird, J. M. McCall, A. Shaver, U. Siriwardane, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 375-376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 384-385; b) A. Shaver, J. M. McCall, *Organometallics* **1984**, 3, 1823-1829.
- [113] F. Meyer-Wegner, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2010**, 66, o182-o184.
- [114] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, 53, 1845-1846.
- [115] G. Wu, A. L. Rheingold, S. J. Geib, R. F. Heck, *Organometallics* **1987**, 6, 1941-1946.
- [116] S. Pohl, B. Krebs, U. Seyer, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1751-1755.

- [117] a) T. Schulz, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2185-2192; b) C. Selinka, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3376-3382; c) B. Walfort, A. P. Leedham, C. A. Russell, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5668-5674; d) R. Fleischer, B. Walfort, A. Gbureck, P. Scholz, W. Kiefer, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2266-2274; e) R. Fleischer, A. Rothenberger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1140-1142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1105-1107.
- [118] T. Gehrman, M. Kruck, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2397-2399.
- [119] a) J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219-1238; b) J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5087-5095.
- [120] O. Theilmann, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Organometallics* **2009**, *28*, 2799-2807.
- [121] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1143-1144.
- [122] I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4017-4022.
- [123] a) S. Leshinski, T. Shalumova, J. M. Tanski, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9073-9078; b) K. E. Meyer, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 974-985; c) T. Luker, R. J. Whitby, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 53-57.
- [124] a) K. E. Meyer, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 974-985; b) T. Gehrman, J. Lloret Fillol, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2186-2190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2152-2156.
- [125] a) M. Zirngast, C. Marschner, J. Baumgartner, *Organometallics* **2008**, *27*, 2570-2583; b) U. Rosenthal, A. Ohff, M. Michalik, H. Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1228-1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1193-1195.
- [126] Y. Wielstra, A. Meetsma, S. Gambarotta, S. Khan, *Organometallics* **1990**, *9*, 876-879.
- [127] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Honold, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 27-34.
- [128] G. P. Pez, P. Apgar, R. K. Crissey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 482-490.

- [129] a) R. Shu, J. F. Harrod, A.-M. Lebuis, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 489-495; b) G. P. Pez veröffentlichte vorher die Struktur dieser Verbindung ohne Hydridbrücke: G. P. Pez, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8072-8078.
- [130] a) A. M. McPherson, B. F. Fieselmann, D. L. Lichtenberger, G. L. McPherson, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3425-3430; b) R. Gyepes, P. T. Witte, M. Horáček, I. Císařová, K. Mach, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 207-213.
- [131] Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 825-831.
- [132] a) A. K. Hughes, S. M. B. Marsh, J. A. K. Howard, P. S. Ford, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 195-198; b) F. Cheng, S. M. Kelly, S. Clark, N. A. Young, S. J. Archibald, J. S. Bradley, F. Lefebvre, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5594-5602.
- [133] a) G. Szigethy, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2010**, *50*, 125-135; b) E. Smolensky, M. Kapon, M. S. Eisen, *Organometallics* **2005**, *24*, 5495-5498; c) E. Smolensky, M. Kapon, J. D. Woollins, M. S. Eisen, *Organometallics* **2005**, *24*, 3255-3265; d) M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **2003**, *22*, 5201-5211; e) C. Yélamos, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **1999**, *18*, 1168-1176; f) P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *564*, 209-214; g) P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3616-3622; h) P. E. Collier, A. J. Blake, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2911-2919.
- [134] a) Y. Li, S. Banerjee, A. L. Odom, *Organometallics* **2005**, *24*, 3272-3278; b) A. Abarca, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J. M. Poblet, C. Yélamos, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 642-651; c) S. J. Lancaster, S. Al-Benna, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 1599-1608; d) W. J. Grigsby, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 173-180; e) Y. E. Ovchinnikov, M. V. Ustinov, V. A. Igonin, Y. T. Struchkov, I. D. Kalikhman, M. G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 75-80; f) C. T. Vroegop, J. H. Teuben, F. v. Bolhuis, J. G. M. v. d. Linden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 550-552.
- [135] Ausgewählte Beispiele phenylimidoverbrückter Komplexe der 4. Gruppe: a) M. Fan, E. Duesler, J. Janik, R. Paine, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*, 423-437; b) M. Fan, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 549-551; c) P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, M. d. C. Morales, C. Santamaría, *Chem.*

- Commun.* **1999**, 1839-1840; d) A. Caselli, L. Giannini, E. Solari, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, *16*, 5457-5469.
- [136] a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1015-1017; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7295-7301.
- [137] a) S. D. Gray, J. L. Thorman, V. A. Adamian, K. M. Kadish, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1-4; b) R. Duchateau, A. J. Williams, S. Gambarotta, M. Y. Chiang, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4863-4866; c) J. E. Hill, R. D. Profflet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 713-715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 664-665.
- [138] M. González-Maupoe, G. M. Rodríguez, T. Cuenca, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2057-2063.
- [139] a) Z. Song, Y.-F. Hsieh, K.-I. Kanno, K. Nakajima, T. Takahashi, *Organometallics* **2011**, *30*, 844-851; b) A. Tillack, W. Baumann, A. Ohff, C. Lefebvre, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 187-193.
- [140] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- [141] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381-388.
- [142] K. Brandenburg, DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact Gbr, **2007**, Bonn, Germany.

6 Anhang

Auszüge dieser Arbeit sind in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

1. Experimental and Theoretical Studies of Unusual Four-Membered Metallacycles from Reactions of Group 4 Metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes with the Sulfurdiimide $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{S}=\text{NSiMe}_3$.
K. Kaleta, M. Ruhmann, O. Theilmann, S. Roy, T. Beweries, P. Arndt, A. Villinger, E. D. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 611-617.
2. Ferrocenylsubstituierte Metallacyklen des Titanocens – Eine neue Klasse attraktiver Oligocyclopentadienylkomplexe mit vielversprechenden Eigenschaften.
K. Kaleta, A. Hildebrandt, F. Strehler, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, H. Lang, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11444-11448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11248-11252.
3. Theoretical Studies on the Structure and Bonding of Metallacyclocumulenes, -cyclopentynes, and -cycloallenes.
S. Roy, E. D. Jemmis, M. Ruhmann, A. Schulz, K. Kaleta, T. Beweries, U. Rosenthal, *Organometallics* **2011**, 30, 2670-2679.
4. Reactions of Group 4 Metallocene Alkyne Complexes with Carbodiimides: Experimental and Theoretical Studies of the Structure and Bonding of Five-Membered Hetero-Metallacycloallenes.
K. Kaleta, M. Ruhmann, O. Theilmann, T. Beweries, S. Roy, P. Arndt, A. Villinger, E. Jemmis, A. Schulz, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5463-5473.

-
5. Synthesis and crystal structure of the first five-membered *ansa*-metallacyclocumulene *rac*-(ebthi)Zr(η^4 -*t*-Bu-C₄-*t*-Bu).
V. V. Burlakov, Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, V. B. Shur, P. Arndt, K. Kaleta, W. Baumann, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 975-977.
 6. Reactions of Five-Membered Metallacyclocumulenes Cp₂M(η^4 -*t*-Bu-C₄-*t*-Bu) (M = Ti, Zr) with Diisobutylaluminum Hydride.
V. V. Burlakov, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* **2011**, *30*, 1157-1161.
 7. Unusual Bond Activation Processes in the Reaction of Group 4 Cyclopentadienyl Alkyne Complexes with Azobenzene.
K. Kaleta, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 187-190.
 8. [Cp₂Ti^{III}(NCy)₂C-Ti^{III}Cp₂]: ein transienter Titanocen-Carbenkomplex?
O. Theilmann, M. Ruhmann, A. Villinger, A. Schulz, W. W. Seidel, K. Kaleta, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9469-9473, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9282-9285.
 9. (*tert*-Butylimido)bis(η^5 -cyclopentadienyl)pyridinezirconium(IV).
K. Kaleta, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2010**, *66*, m1180.
 10. Reactions of Group 4 Metallocene Alkyne Complexes with Azobenzene: Formation of Diazametallacyclopropanes and N-N Bond Activation.
K. Kaleta, P. Arndt, T. Beweries, A. Spannenberg, O. Theilmann, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 2604-2609.

11. Reactions of the Five-Membered Hafnacyclocumulene $\text{Cp}_2\text{Hf}(\eta^4\text{-}t\text{-Bu-C}_4\text{-}t\text{-Bu})$ with the Lewis Acids Tris(pentafluorophenyl)borane and Diisobutylaluminum Hydride.

V. V. Burlakov, T. Beweries, K. Kaleta, V. S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. B. Shur, U. Rosenthal, *Organometallics* **2010**, *29*, 2367-2371.

Vorträge und Poster:Vorträge:

Ferrocenyl Substituted Group 4 Metallacycles - Attractive Oligocyclopentadienyl Complexes.

K. Kaleta, A. Hildebrandt, F. Strehler, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Lang, U. Rosenthal, 9th *Ferrocene Colloquium*, 14.-16. Februar 2011, Chemnitz.

Metallocene der 4. Nebengruppe: Von Heterometallacyclen zu unerwarteten Bindungsaktivierungen.

K. Kaleta, P. Arndt, T. Beweries, A. Spannenberg, O. Theilmann, U. Rosenthal, 13. *Norddeutsches Doktorandenkolloquium*, 24.-25. September 2010, Greifswald.

Poster:

Highly Strained 3-, 4-, and 5-membered Group 4 Metallacycles and their Hetero Analogues.

K. Kaleta, A. Hildebrandt, M. Ruhmann, O. Theilmann, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Lang, U. Rosenthal, *XIX EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*, 03.-07. Juli 2011, Toulouse, Frankreich.

Kristallographische Daten

	5	6	9
Summenformel	C ₃₉ H ₃₆ Fe ₂ Ti	C ₅₄ H ₄₆ Fe ₄ Zr	C ₃₄ H ₂₈ Fe ₂ Ti
Molmasse [g·mol ⁻¹]	664.28	1009.53	596.16
Farbe	braun	rot	rot
Kristallsystem	<i>Cc</i>	<i>I4₁/a</i>	<i>C2/c</i>
Raumgruppe	monoklin	tetragonal	monoklin
Gitterkonstanten:			
<i>a</i> [Å]	11.2433(7)	40.0759(8)	29.5081(8)
<i>b</i> [Å]	38.154(2)	40.0759(8)	7.5659(1)
<i>c</i> [Å]	7.6236(5)	14.2182(3)	23.2834(6)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	113.123(5)	90.00	106.743(2)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	3007.6(3)	22835.5(8)	4977.8(2)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	16	8
Dichte [g·cm ⁻³]	1.467	1.175	1.591
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.238	1.197	1.486
Gemessene Reflexe	15339	80135	40242
Symmetrieunabh. Reflexe	6340	10783	5708
Beobachtete Reflexe	4730	6040	4629
Anzahl der Parameter	340	532	334
GOF (F^2)	0.941	0.754	0.903
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0565	0.0373	0.0228
wR_2 (alle Daten)	0.1175	0.0776	0.0543

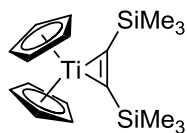
	10	17	19-^pTol,^pTol
Summenformel	C ₅₁ H ₄₆ Fe ₂ Zr ₂	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ Zr	C ₃₃ H ₄₂ N ₂ Si ₂ Zr
Molmasse [g·mol ⁻¹]	953.02	371.62	614.09
Farbe	rot	gelb	gelb
Kristallsystem	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>Pccn</i>
Raumgruppe	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten:			
<i>a</i> [Å]	13.1838(4)	9.3946 (2)	16.8952(6)
<i>b</i> [Å]	9.8123(2)	13.6156 (4)	31.7271(9)
<i>c</i> [Å]	16.3204(5)	14.4126 (3)	11.7933(3)
<i>α</i> [°]	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	110.755(2)	90.00	90.00
<i>γ</i> [°]	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	1974.25(9)	1843.56 (8)	6321.6(3)
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4	8
Dichte [g·cm ⁻³]	1.603	1.339	1.290
Temperatur [K]	150(2)	200(2)	200(2)
<i>μ</i> (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.270	0.595	0.447
Gemessene Reflexe	32265	35444	32846
Symmetrieunabh. Reflexe	4537	4990	6193
Beobachtete Reflexe	3721	4752	4174
Anzahl der Parameter	254	181	351
GOF (<i>F</i> ²)	0.960	1.027	0.825
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0275	0.0226	0.0255
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0716	0.0591	0.0506

	23	24	26-thf
Summenformel	C ₂₂ H ₅₂ N ₄ SSi ₄ Ti	C ₁₈ H ₃₂ Si ₂	C ₂₆ H ₂₈ N ₂ OZr
Molmasse [g·mol ⁻¹]	565.00	304.62	475.72
Farbe	orange	gelb	gelb
Kristallsystem	<i>P2₁/c</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Pbca</i>
Raumgruppe	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Gitterkonstanten:			
<i>a</i> [Å]	9.9129(3)	13.6654(8)	15.7218(2)
<i>b</i> [Å]	36.574(2)	12.8647(7)	14.9831(3)
<i>c</i> [Å]	9.9692(3)	11.4138(5)	18.2968(4)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	112.233(2)	90.00	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	3345.7(2)	2006.6(2)	4310.0(1)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4	8
Dichte [g·cm ⁻³]	1.122	1.008	1.466
Temperatur [K]	150(2)	150(2)	150(2)
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.478	0.169	0.531
Gemessene Reflexe	37773	13151	68614
Symmetrieunabh. Reflexe	6291	1316	4943
Beobachtete Reflexe	4784	1006	4418
Anzahl der Parameter	310	110	271
GOF (<i>F</i> ²)	0.900	0.932	1.032
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0280	0.0312	0.0214
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0668	0.0699	0.0580

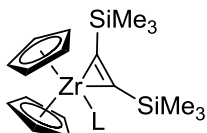
	27-Zr	28	29
Summenformel	C ₃₂ H ₃₄ N ₂ Zr	C ₂₆ H ₂₄ NTi ₂	C ₃₂ H ₄₀ N ₂ Ti
Molmasse [g·mol ⁻¹]	537.83	446.26	500.56
Farbe	dunkelviolett	braun	dunkelgrün
Kristallsystem	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>
Raumgruppe	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Gitterkonstanten:			
<i>a</i> [Å]	9.6651(2)	8.3363(4)	14.737(3)
<i>b</i> [Å]	16.4871(4)	17.781(1)	11.119(2)
<i>c</i> [Å]	31.7377(9)	27.185(1)	16.958(3)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	90.00	102.43(3)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	5057.4(2)	4029.4(3)	2713.7(9)
Formeleinheiten Z	8	8	4
Dichte [g·cm ⁻³]	1.413	1.471	1.225
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.458	0.805	0.338
Gemessene Reflexe	66548	23878	20198
Symmetrieunabh. Reflexe	5367	4289	2894
Beobachtete Reflexe	3628	2568	2188
Anzahl der Parameter	316	262	164
GOF (F^2)	0.873	0.896	0.979
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0331	0.0476	0.0564
wR_2 (alle Daten)	0.0866	0.0965	0.1350

	30	31
Summenformel	$C_{51}H_{60}N_4Ti_2$	$C_{38}H_{45}N_3Ti_2$
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	824.83	639.57
Farbe	dunkelrot	dunkelrot
Kristallsystem	$C2/c$	$I\bar{4} 3d$
Raumgruppe	monoklin	kubisch
Gitterkonstanten:		
a [Å]	21.804(1)	23.7318(4)
b [Å]	23.058(1)	23.7318(4)
c [Å]	9.4585(6)	23.7318(4)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	114.170(4)	90.00
γ [°]	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	4338.4(4)	13365.7(4)
Formeleinheiten Z	4	16
Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1.263	1.271
Temperatur [K]	200(2)	200(2)
$\mu(Mo K\alpha)$ [mm^{-1}]	0.408	0.508
Gemessene Reflexe	30700	106041
Symmetrieunabh. Reflexe	4278	2687
Beobachtete Reflexe	2661	2352
Anzahl der Parameter	247	104
GOF (F^2)	0.869	1.051
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0452	0.0542
wR_2 (alle Daten)	0.1087	0.1397

Tafel 1: Verbindungen dieser Arbeit

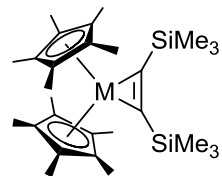


1



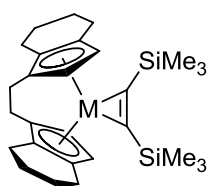
2-L

L = thf, py



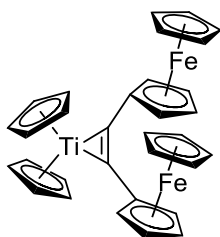
3-M

M = Ti, Zr

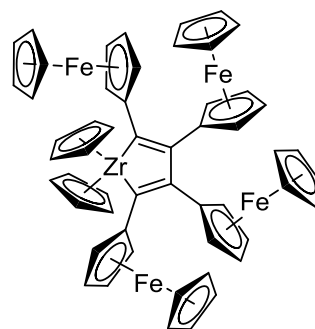


4-M

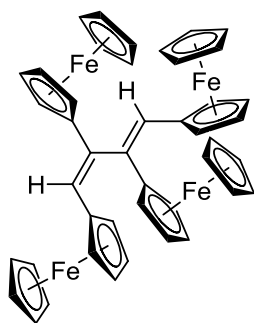
M = Ti, Zr



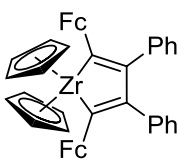
5



6

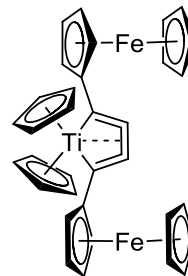
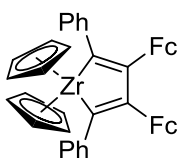


7

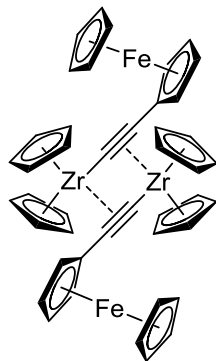


8

oder



9

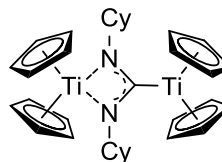


10

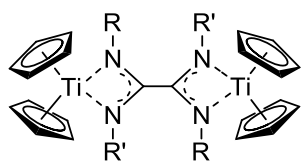


11-R,R'

R = R' = Cy, ⁱPr, ^tBu, ^pTol, SiMe₃
 R = ^tBu, R' = Et

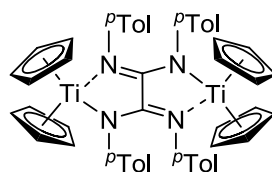


12

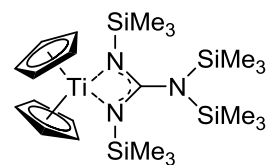


13-R,R'

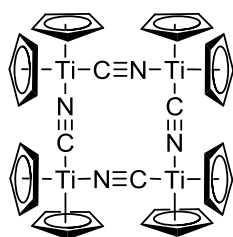
R = R' = Cy
 R = *t*Bu, R' = Et
 R = R' = *i*Pr



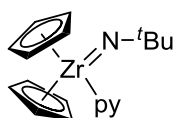
14



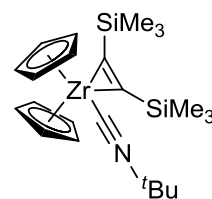
15



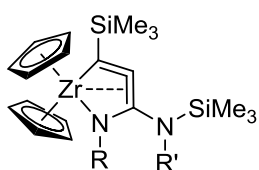
16



17

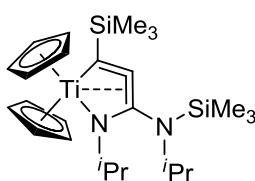


18

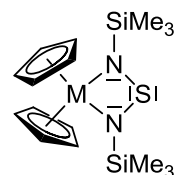


19-R,R'

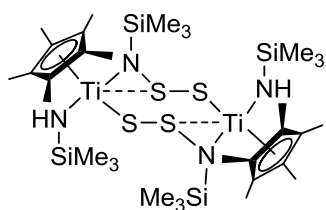
R = R' = Cy,
*i*Pr,
 pTol



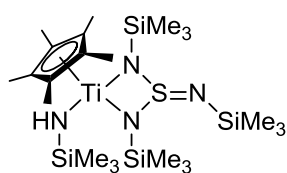
20



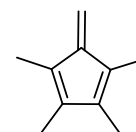
21-M
 M = Ti, Zr



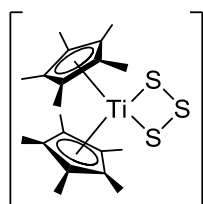
22



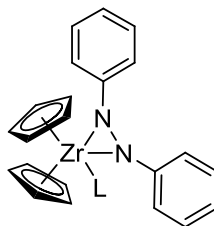
23



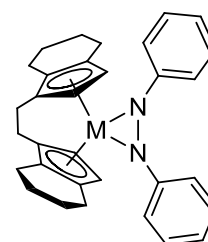
24



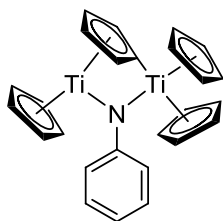
25



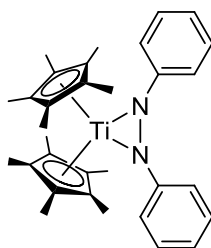
26-L
 L = thf, py



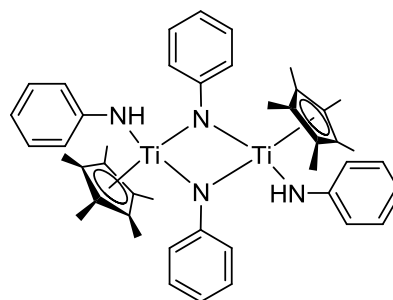
27-M
 M = Ti, Zr



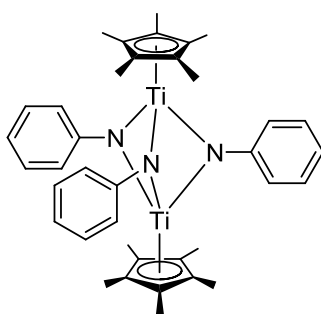
28



29



30



31

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Diese Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität vorgelegt.

Rostock, den 27. Februar 2012